Reaktion von Sulfamid und Harnstoff mit Phosgen und Sulfurylchlorid

---

von

Max Danner

aus Regensburg

1964

1964 N° 100

Reaktion von Sulfamid und Harnstoff

mit Phosgen und Sulfurylchlorid

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Max D a n n e r

aus

Regensburg

Als Dissertation genehmigt

von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwsen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Meiner lieben Frau!

Vorliegende Arbeit wurde von September 1962 bis September 1963 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Univ.-Prof. Dr. Alwin Meuwsen,

danke ich herzlich für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse sowie für viele Ratschläge, die ich während der Ausführung dieser Arbeit von ihm erhalten habe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
Allgemeiner Teil	5
Metallderivate vom Sulfamid	5
Harnstoff-sulfonsäure-imid und Harnstoff-monosulfonsäure-amid	7
Carbonyl-Disulfamid	8
Salze vom Carbonyl-Disulfamid	9
Hexamethyl-Carbonyl-Disulfamid	1o
Alkalische Hydrolyse vom Carbonyl-Disulfamid	11
Saure Hydrolyse vom Carbonyl-Disulfamid	12
Sulfuryl-Diharnstoff	14
Salze vom Sulfuryl-Diharnstoff	15
Saure Hydrolyse vom Sulfuryl-Diharnstoff	16
Alkalischer Ringschluß von Sulfuryl-Diharnstoff: Sulfuryl-Biuret und seine Derivate	18
Saure Hydrolyse vom Sulfuryl-Biuret	2o
Sulfuryl-Biuret aus Sulfuryl-Diisocyanat	21
Vergleich von Carbonyl- und Sulfuryl-Diharnstoff sowie Sulfuryl- und Carbonyl-Disulfamid	22
Versuchsteil	26
Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	26
Analysenmethoden	3o
Darstellung von Disilber-Sulfamid	32
Mono-Tl-Sulfamid	34
Di-Tl-Sulfamid	35
N,N-Dimethyl-N',N'-Methyl-Nitroso-Sulfamid	36

Seite

Umsetzung von Sulfamid mit Phosgen: 37

Carbonyl-Disulfamid

Reaktion von Na-Sulfamid mit Phosgen 38
Carbonyl-Disulfamid-Salze 39
Hexamethyl-Carbonyl-Disulfamid aus Trimethyl-Sulfamid-Na und Phosgen 45
Alkalische Hydrolyse von Carbonyl-Disulfamid 46
Saure Hydrolyse von Carbonyl-Disulfamid 47

Umsetzung von Harnstoff mit Sulfurylchlorid: 52

Sulfuryl-Diharnstoff

Sulfuryl-Diharnstoff-Salze 53
Saure Hydrolyse von Sulfuryl-Diharnstoff 57

Alkalischer Ringschluß von Sulfuryl-Diharnstoff: 59

Cyclisches Mono-K-Sulfuryl-Biuret

Sulfuryl-Biuret-Salze 60
Freies Sulfuryl-Biuret 61
Trimethyl-Sulfuryl-Biuret 65
Saure Hydrolyse von Sulfuryl-Biuret 69

L i t e r a t u r - V e r z e i c h n i s 72

Zusammenfassung

1) In Analogie zum Di-Ag-Sulfamid, $O_2S(NHAg)_2$, wurde versucht, aus Tl^+ und Sulfamid in wäßriger Lösung mit NH_3 Di-Tl-Sulfamid, $O_2S(NHTl)_2$, zu fällen. Diese Versuche schlugen fehl. Indessen wurden aus Sulfamid und Tl-Äthylat in absol. äthanol. Lösung sowohl Mono-Tl-Sulfamid, $HTl-N-SO_2-NH_2$, als auch Di-Tl-Sulfamid gewonnen.

2) Bei der Reaktion von Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$, bzw. Na-Sulfamid, $Na-NH-SO_2-NH_2$, mit Phosgen in kaltem Acetonitril erhielten wir nach

$$2\ O_2S(NH_2)_2 + COCl_2 \longrightarrow OC(HN-SO_2-NH_2)_2 + 2\ ClH \text{ bzw.}$$

$$2\ H_2N-SO_2-NH-Na + COCl_2 \longrightarrow OC(HN-SO_2-NH_2)_2 + 2\ NaCl$$

praktisch reines Carbonyl-Disulfamid in 9o bzw. 7oproz. Ausbeute. Sulfamid und überschüssiges Phosgen führen auch in siedendem Acetonitril in guter Ausbeute zum Carbonyl-Disulfamid. Es ist in trockenem Zustand beständig und nicht hygroskopisch.

3) Von ihm wurden folgende neue Verbindungen erhalten:

$H_2N-SO_2-NH-CO-NK-SO_2-NH_2$

$OC(KN-SO_2-NH_2)_2$, H_2O und $OC(NaN-SO_2-NH_2)2$, H_2O

$OC(AgN-SO_2-NH_2)_2$ und $\left[OC(N-SO_2-NH_2)_2\right]Ba$, H_2O

$$\left[Co(NH_3)_6\right]_2\left[OC(N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2\right]_3,\ 3H_2O$$

Überraschend war, daß Carbonyl-Disulfamid durch siedende 25proz. KOH nicht zum Ringschluß führt, sondern NH_3 abspaltet nach

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 4\ KOH \longrightarrow 2\ H_2N\text{-}SO_3K + 2\ NH_3 + K_2CO_3$$

und K-Amidosulfat liefert.

Durch Wasser oder 2 n Mineralsäure wird Carbonyl-Disulfamid in der Siedehitze hauptsächlich nach

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\ O_2S(NH_2)_2$$

zerstört.

4) Einwirkung von Diazomethan auf Carbonyl-Disulfamid liefert keinen einheitlichen Stoff. Hingegen wurde durch Umsetzung von Trimethyl-Sulfamid-Na mit Phosgen in Acetonitril Hexamethyl-Carbonyl-Disulfamid erhalten:

$$2\ (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)\text{-}Na + COCl_2 \longrightarrow 2\ NaCl + OC\left[N(CH_3)\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2\right]_2$$

Es ist sehr beständig und schmilzt von 125-126°.

5) Weiterhin gelang es, die Reaktion zwischen Harnstoff und Sulfurylchlorid in kaltem Acetonitril zum Sulfuryl-Diharnstoff, $O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$, in 3oproz. Ausbeute zu führen:

$$2\ OC(NH_2)_2 + O_2SCl_2 \longrightarrow O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2 + 2\ ClH$$

Auch Sulfuryl-Diharnstoff ist in reinem Zustand beständig, nicht hygroskopisch und lieferte folgende Salze:

$H_2N-CO-NK-SO_2-NH-CO-NH_2$

$O_2S(KN-CO-NH_2)_2$, H_2O und $O_2S(AgN-CO-NH_2)2$

$O_2S(NH_4N-CO-NH_2)_2$ und $\left[O_2S(N-CO-NH_2)_2\right]Ba$, $2H_2O$

Wie Carbonyl-Disulfamid läßt sich auch Sulfuryl-Diharnstoff mit CH_2N_2 nicht einheitlich methylieren. Die saure Hydrolyse führt in der Siedehitze

$$O_2S(HN-CO-NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow SO_4H_2 + 2\ OC(NH_2)_2$$

rasch zu Schwefelsäure und Harnstoff.

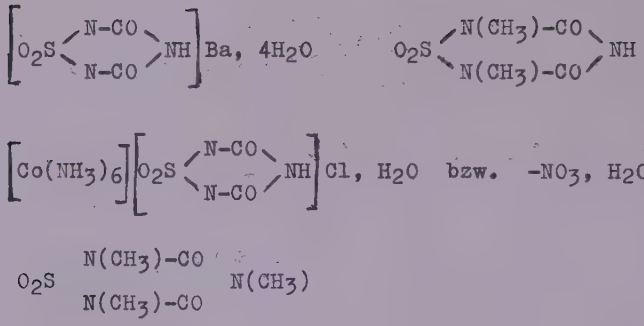
6) Im Gegensatz zum Carbonyl-Disulfamid, das durch siedende KOH Hydrolyse erleidet, tritt unter den gleichen Bedingungen beim Sulfuryl-Diharnstoff unter NH_3-Abspaltung aus den beiden endständigen NH_2-Gruppen Ringschluß ein:

$$O_2S(KN-CO-NH_2)_2 \xrightarrow{OH^-} O_2S\begin{<}{NK-CO}{NK-CO}\end{>}NH + NH_3$$

Das cyclische Sulfuryl-Biuret-Di-K-Salz, dessen NH_4-Analogon mit 1/2 H_2O bereits 1958 auf anderem Weg von APPEL und GERBER (1) dargestellt worden ist, lieferte erstmals die freie Säure, ferner folgende Derivate:

$O_2S\begin{<}{NH-CO}{NH-CO}\end{>}NH$ — $O_2S\begin{<}{NK-CO}{NH-CO}\end{>}NH$

$O_2S\begin{<}{N(NH_4)-CO}{N(NH_4)-CO}\end{>}NH$ — $O_2S\begin{<}{NAg-C\ O}{NAg-CO}\end{>}NH$



Freies Sulfuryl-Biuret, löslich in kaltem H_2O und organischen Solventien, wird von siedender 2 n ClH nach 3 h zu 90 % zerstört.

Allgemeiner Teil

Metallderivate vom Sulfamid

Obgleich Sulfamid in wäßriger Lösung ein Nichtelektrolyt ist (2), läßt sich darin Wasserstoff durch Metall ersetzen. So stellten TRAUBE und REUMKE (2) aus äthanolischen Lösungen von Sulfamid und Natrium das Mono-Na-Sulfamid dar. FRANKLIN und STAFFORD (3) gewannen aus Sulfamid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak ein Di-K-Sulfamid, beide Alkaliderivate sind leicht hydrolysierbar.

1901 erwähnten HANTZSCH und HOLL (4) Disilber-Sulfamid, das wenig später EPHRAIM und GUREWITSCH (5) aus dem Reaktionsgemisch von Sulfurylchlorid und Ammoniak rein gewannen. MEUWSEN und PLOTT (6) stellten Disilber-Sulfamid einfach her, indem sie wäßrige Lösungen von Sulfamid und Silbernitrat mit der berechneten Menge Ammoniak fällten:

$$O_2S(NH_2)_2 + 2\ Ag^+ + 2\ NH_3 \longrightarrow O_2S(NHAg)_2 + 2\ NH_4^+$$

Disilber-Sulfamid entsteht auch durch längeres Schütteln von frisch gefälltem Silberoxid mit wenig überschüssigem Sulfamid in kaltem Wasser (6). Wir fanden, daß Sulfamid mit Silberoxid bei 80° viel rascher reagiert.

Auf Grund der ähnlichen Eigenschaften von Ag^+- und Tl^+-Ionen versuchten wir, analog dem $O_2S(NHAg)_2$, zum Di-Tl-Sulfamid zu gelangen. Hierbei trat jedoch keine Reaktion ein. Dagegen erhielten wir Mono- und Di-Tl-Sulfamid von

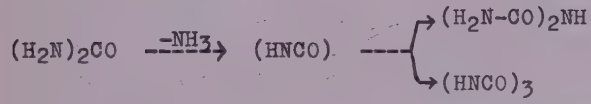
Sulfamid und Tl-äthylat aus absol. äthanol. Lösung als äthanol-unlösliche Körper. Die farblose kristalline Mono-Tl-Verbindung schmilzt von 63-64° und ist in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löslich. Di-Tl-Sulfamid ist intensiv gelb und sintert zwischen 8o und 13o°. In kaltem Wasser lösen sich beide Verbindungen unter Zersetzung. Aus der Lösung kann das Salz nicht mehr durch Versetzen mit organischen Solventien gefällt werden.

Im Gegensatz zu den Alkali-äthylaten, die mit Sulfamid in äthanol. Lösung nur Mono-Metallderivate liefern, werden also durch Tl-äthylat im Sulfamid sogar 2 H-Atome durch Thallium ersetzt. Während jedoch Mono-Tl-Sulfamid in seinem Verhalten weitgehend den Mono-Alkali-Sulfamiden ähnelt, unterscheidet sich Di-Tl-Sulfamid durch seine Wasserlöslichkeit und Hydrolyseempfindlichkeit vom Wasser-unlöslichen und sehr beständigen Disilber-Sulfamid.

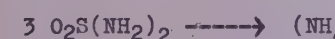
Harnstoffsulfonsäure-imid, $HN(SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$, und

Harnstoff-monosulfonsäure-amid, $H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$

Harnstoff und Sulfamid zeigen im chemischen Verhalten weitgehende Analogie. Beim trockenen Erhitzen von Harnstoff auf 150° entsteht unter NH_3-Abspaltung Biuret (7, 8), $HN(CO\text{-}NH_2)_2$, bei höherer Temperatur vor allem Cyanursäure(9):



Analog erhält man beim Erhitzen von Sulgamid mit Lauge K-Imidosulfamid (10), $KN(SO_2\text{-}NH_2)_2$; beim trockenen Erhitzen (11, 12) auf 200° NH_4-Trisulfimid (13):



PAQUIN (14) beschrieb 1947 ein Verfahren zur Darstellung von Kunstharzen aus Harnstoff und Sulfamid. Beim Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von Harnstoff und Sulfamid auf eine Temperatur von ~100° trat NH_3-Abspaltung ein. Nach ~12 h erhielt er ein hochmolekulares, wasserlösliches Weichharz, dem er die Struktur -CO-NH-SO_2-NH- zuschrieb. Als erstes Zwischenprodukt sollte bei dieser Reaktion Harnstoff-monosulfonsäure-amid entstehen.

Mit Harnstoff-monosulfonsäure-amid haben APPEL und SENKPIEL (15) 1958 das erste Glied in der Gruppe der

gemischten Amide der Kohlen- und Schwefelsäure gewonnen. Sie setzten Chlorsulfonyl-isocyanat (16), $Cl-SO_2-N=C=O$, mit trockenem NH_3 um und erhielten zunächst das NH_4-Salz des Harnstoffsulfonsäure-imids:

$$2\ Cl-SO_2-NCO + 5\ NH_3 \text{ ----- } (NH_4)N(SO_2-NH-CO-NH_2)_2 + 2\ NH_4Cl$$

Darauf unterwarfen sie das Imid der sauren Hydrolyse, wobei neben Harnstoff-monosulfonsäure (17) das gewünschte Amid entsteht:

$$HN(SO_2-NH-CO-NH_2)_2 + H_2O \text{ -----} \rightarrow H_2N-CO-NH-SO_2-NH_2 + H_2N-CO-NH-SO_3H$$

Der Schmelzpunkt des Amids liegt bei 135-136°, also niedriger als der des Imidosulfamids (169°) und des Biurets (193°). Die Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge Biuret, Harnstoff-monosulfonsäure-amid, Imidosulfamid zu. Während die wäßrige Lösung von Biuret (18) kaum sauer reagiert, ist Harnstoff-monosulfonsäure-amid eine schwache Säure. Imidosulfamid ist dagegen eine starke Säure (19).

Carbonyl-Disulfamid

Reaktionen zwischen Säureamiden und Säurechloriden sind seit langem bekannt. SCHMIDT (2o) setzte bereits 1872 Harnstoff mit Phosgen zum "Triuret" (Carbonyl-Diharnstoff) um. MEUWSEN und PAPENFUHS (21) erhielten aus Na-Sulfamid und Sulfurylchlorid erstmals rohes Sulfuryl-Disulfamid, von dem eine Reihe reiner Salze, sowie eine Hexamethyl-Verbindung hergestellt worden ist:

$$2\ H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}Na + O_2SCl_2 \longrightarrow O_2S(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ NaCl$$

Beim Eintropfen von $COCl_2$, gelöst in Acetonitril, in Sulfamid/Acetonitril scheidet sich alsbald Carbonyl-Disulfamid (I) in farblosen Kristallen ab:

$$2\ H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + COCl_2 \longrightarrow OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ ClH$$

Das nicht hygroskopische Carbonyl-Disulfamid schmilzt zwischen 144 und 147° unter Zersetzung und ist im Gegensatz zum Sulfuryl-Disulfamid in kaltem Wasser sowie den meisten organischen Solventien schwer bzw. unlöslich. Aus einem 50° heißen Wasser/Äthanol-Gemisch läßt es sich umkristallisieren. Seine wäßrige Lösung reagiert stark sauer und ist in der Kälte sehr beständig. Selbst nach mehreren Tagen enthält die kalte Lösung weder Sulfamid noch Sulfat. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung auf ~80° tritt rasch kräftige CO_2-Entwicklung ein, mit Ba^{2+} entsteht nach wenigen Minuten Kochen ein HCl-unlöslicher Niederschlag.

Carbonyl-Disulfamid-Salze

Die beiden Wasserstoffatome der Imido-Gruppen im Carbonyl-Disulfamid zeigen verschieden starke Acidität. Wie die Titration mit 0,1 n NaOH gegen Methylrot zeigt, ist I in erster Stufe eine starke Säure. Das Mono-K-Salz, das man durch Fällen einer methanol. Lösung von I mit einer äthanol. $H_3C\text{-}CO_2K$-Lösung erhält, reagiert in Wasser neutral. Mit starken Laugen wie NaOH, KOH oder $Ba(OH)_2$ erhält man auch das Di-K-, Di-Na- oder Ba-Salz, die alle mit einem Mol Wasser kristallisieren und sich, mit Ausnahme des nur in heißem Wasser löslichen Ba-Salzes, leicht in

kaltem Wasser lösen. Die Lösungen reagieren stark alkalisch.

I liefert ein in Wasser unlösliches Di-Silber-Salz, das lichtempfindlich ist. Es löst sich leicht in verd. NO_3H oder NH_3/H_2O und reagiert nicht mit ätherischer CH_3J-Lösung. Wie das Sulfuryl-Disulfamid (21) gibt I im NH_3-alkalischen Medium ein schwerlösliches Luteo-Salz, $[Co(NH_3)_6]_2[OC(N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2]_3$, $3H_2O$, das sich aber im Gegensatz zum Luteo-Sulfuryl-Disulfamid nicht aus heißem Wasser umkristallisieren läßt.

Während I mit Pyridin kein beständiges Salz liefert, existiert ein NH_4-Salz, das ~1,5 Mol NH_3 pro Mol Carbonyl-Disulfamid enthält. Obgleich es keine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist, ist es in trockenem Zustand beständig. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch und entwickelt beim Kochen NH_3. I und seine Salze geben mit wenig Cu^{2+} und Lauge tief violett gefärbte Lösungen.

Hexamethyl-Carbonyl-Disulfamid

Während Diazomethan und Sulfuryl-Disulfamid in glatt verlaufender Reaktion Dimethyl- bzw. Hexamethyl-Sulfuryl-Disulfamid (21) entstehen, liefert Carbonyl-Disulfamid mit Diazomethan keine einheitliche Verbindung, obgleich Stickstoff entwickelt wird.

Doch gelang es, durch Umsatz einer Suspension von Trimethyl-Sulfamid-Na in Acetonitril mit Phosgen in 7oproz. Ausbeute die Hexamethyl-Verbindung zu erhalten:

$$2\ (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)\text{-}Na + COCl_2 \longrightarrow 2\ NaCl + OC[N(CH_3)\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2]_2$$

Die farblosen, aus heißem Wasser umkristallisierten Nadeln schmelzen zwischen 125 und 126°, Hexamethyl-Sulfuryl-Disulfamid schmilzt bei 161°. Außer in Äther, den niedrigen Alkoholen und kaltem Wasser löst es sich in den meisten organischen Solventien gut. Es ist sehr beständig. Beim Abrauchen mit ClH und $NaNO_2$ auf dem Wasserbad entsteht kaum Sulfat.

Alkalische Hydrolyse von Carbonyl-Disulfamid

Sulfuryl-Disulfamid geht bei 5-stdg. Kochen mit 3oproz. KOH in Trisulfimid (21) über:

$$O_2S(KN\text{-}SO_2\text{-}NH_2) + KOH \longrightarrow (O_2S\text{-}NK)_3 + NH_3 + H_2O$$

Wider Erwarten gelang beim Carbonyl-Disulfamid nicht der alkalische Ringschluß zu dem nur als Di- und Tri-methyl-Derivat bekannten Ringsystem, das zwei SO_2- und eine CO-Gruppe enthält (22, 5o). Vielmehr wird Carbonyl-Disulfamid durch Kochen mit 25proz. KOH nach 4 h zu Amidosulfat (~9o % Ausbeute) und NH_3 abgebaut:

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 4\ KOH \longrightarrow 2\ H_2N\text{-}SO_3K + 2\ NH_3 + K_2CO_3$$

Es war nicht möglich, zu entscheiden, auf welchem Weg die Hydrolyse abläuft:

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ KOH \longrightarrow K_2CO_3 + 2\ (H_2N)_2SO_2$$

oder

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ KOH \longrightarrow 2\ H_2N\text{-}SO_3K + (H_2N)_2CO$$

Sowohl Sulfamid (23) als auch Harnstoff (24, 51) werden

durch siedende Lauge nach

$$O_2S(NH_2)_2 + KOH \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3K + NH_3$$

bzw.

$$OC(NH_2)_2 + 2\ KOH \longrightarrow K_2CO_3 + 2\ NH_3$$

zerstört.

Saure Hydrolyse von Carbonyl-Disulfamid

Harnstoff-monosulfonsäure-amid zerfällt in saurer Lösung nach APPEL und SENKPIEL (15) in Harnstoff und Sulfamidsäure:

$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2N\text{-}SO_3H$$

Carbonyl-Disulfamid wird hingegen unter Erhaltung der S-N-Bindungen gespalten. In sauer reagierender wäßriger Lösung erhält man bei Siedehitze nach ~2 h nur 13 % vom Gesamt-S als Sulfat. Die gemessenen CO_2-Werte bewegen sich zwischen 6o und 7o % nach 3o-12o min Hydrolysendauer. Sulfamid wurde als $O_2S(NHAg)_2$ aus dem Hydrolysat zu 7o % erhalten. Somit wird I in siedend heißer wäßriger Lösung wohl hauptsächlich nach

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\ (H_2N)_2SO_2$$

zerfallen. - In 2 n Mineralsäure dürfte die Hydrolyse wenigstens teilweise ebenso verlaufen, wie die mit 55-6o % nur wenig tiefer liegenden CO_2-Werte zeigen. Auffällig ist hingegen, daß der Sulfat-Wert des Hydrolysats bereits nach 3o min 25 % erreicht, nach 12o min auf 45 % angestiegen ist und sich nach weiteren 6o min nicht mehr wesentlich erhöht. Da Sulfamid (25) in siedender 2 n ClH nach

$$O_2S(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3^- + NH_4^+$$

sehr langsam zerfällt (25), $H_2N\text{-}SO_3H$ hingegen bei der Hydrolyse rasch Sulfat liefert, wird noch ein anderer Zerfall auftreten:

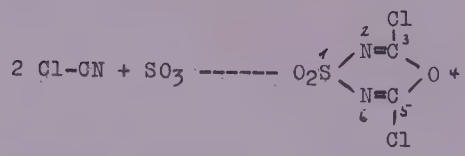
$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow OC(NH_2)_2 + 2\ H_2N\text{-}SO_3H$$

Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß man in heißer 2 n NO_3H-Lösung nur 4o % $O_2S(NHAg)_2$ gegenüber ~7o % bei der Hydrolyse in wäßriger Lösung isolieren kann.

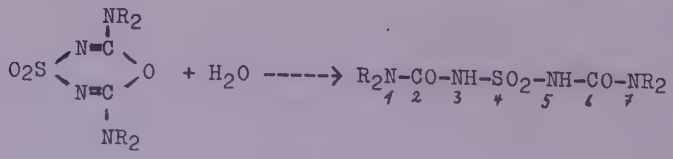
Sulfuryl-Diharnstoff

HAWORTH und MANN (26) haben 1943 durch Umsetzung von Harnstoff mit Thionylchlorid ohne Verwendung eines Lösungsmittels Biuret und Triuret erhalten. Bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Harnstoff entstanden je nach den Reaktionsbedingungen Cyanursäure, $(H\text{-}NCO)_3$, oder eine Schwefelhaltige Verbindung, $C_4H_{16}O_7N_8S$, deren Struktur nicht aufgeklärt worden ist.

R. GRAF (52, 53) erhielt 1955 aus Cl-CN und SO_3 im Molverhältnis 2:1 ein sechsgliedriges Ringsystem, das er als 3,5-Dichlor-1,4,2,6-sulfon-ox-diazin bezeichnete:



Die beiden Cl-Atome können mit primären oder sekundären aliphatischen Aminen durch alkylierte NH_2-Gruppen ersetzt werden. Die Einführung von NH_2-Gruppen gelingt jedoch nicht. Nachfolgende Hydrolyse der 3,5-Diamino-1,4,2,6-sulfon-oxdiazine führt zu 1,7-N-dialkylierten Dicarbamido-Sulfurylamiden:



Es gelang uns, auf einfachem Weg den von uns als Sulfuryl-Diharnstoff bezeichneten Grundkörper mit 30 %

Ausbeute darzustellen, indem wir auf überschüssigen Harnstoff, in Acetonitril suspendiert, Sulfurylchlorid/Acetonitril-Lösung bei 2o° einwirken ließen:

$$2\ OC(NH_2)_2 + O_2SCl_2 \dashrightarrow O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2 + 2\ ClH$$

Es fällt auf, daß die Ausbeute nur 3o % beträgt, während Carbonyl-Disulfamid in analoger Reaktion zu 9o % entsteht. Vermutlich greifen bei der Umsetzung von Harnstoff mit Sulfurylchlorid Nebenreaktionen durch, von denen eine in der Amidin-Bildung bestehen dürfte (27):

$$(H_2N)_2CO + ClH + H_3C\text{-}CN \dashrightarrow \left[H_3C\text{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\right]^+ Cl^-$$

Obgleich wir die vierfache Molmenge Harnstoff anwandten, überstieg die Ausbeute an reinem Sulfuryl-Diharnstoff nicht 3o %.

Sulfuryl-Diharnstoff besteht aus farblosen Kristallen, die in trockenem Zustand beständig sind und sich erst ab 16o° zersetzen. Es ist in kaltem Wasser noch schwerer löslich als Carbonyl-Disulfamid, kann aber ohne nennenswerte Zersetzung aus 8o° heißem Wasser umkristallisiert werden. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und ist in der Kälte beständig. Selbst nach mehreren Tagen enthält sie kein Sulfat. Erhitzt man zum Sieden, so tritt mit Ba^{2+} rasch $BaSO_4$-Fällung ein.

Sulfuryl-Diharnstoff-Salze

Ähnlich wie im Carbonyl-Disulfamid können auch im Sulfuryl-Diharnstoff (I) die beiden der SO_2-Gruppe benach-

barten Imido-Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden. Durch Titration mit NaOH kann aber nur ein Wasserstoff erfaßt werden. Auch hier reagiert das Mono-K-Salz, das man durch Neutralisation mit wäßriger KOH erhält und aus heißem Wasser umkristallisiert, in wäßriger Lösung neutral. Läßt man statt dessen 2 Mol KOH auf ein Mol I einwirken und versetzt die Lösung mit Methanol, so scheidet sich das mit einem Mol Wasser kristallisierende $O_2S(KN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$, H_2O als farblose Substanz ab. Seine wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch, durch Titration mit SO_4H_2 kann man genau ein K^+ erfassen.

Im Gegensatz zum Carbonyl-Disulfamid vermag I ein fast stöchiometrisch zusammengesetztes Di-NH_4-Salz zu bilden, dessen N-Gehalt allerdings ~1 % zu tief liegt. In wäßriger Lösung, die alkalisch reagiert, wird beim Erhitzen NH_3 entwickelt. Auch Sulfuryl-Diharnstoff gibt kein Pyridinium-Salz.

Ba-Sulfuryl-Diharnstoff, das mit 2 Mol Wasser kristallisiert, kann ohne Zersetzung aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Das Silbersalz, $O_2S(AgN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$, verhält sich in seinen Eigenschaften völlig analog zum Silber-Carbonyl-Disulfamid. Luteochlorid und NH_3 erzeugen in der wäßrigen Lösung von I keinen Niederschlag. Diazomethan führt auch beim Sulfuryl-Diharnstoff zu keiner einheitlichen Methylverbindung. Cu^{2+} und Lauge erzeugen in Lösungen von I bzw. seinen Salzen einen stahlblauen Farbton.

Saure Hydrolyse von Sulfuryl-Diharnstoff

In kalten wäßrigen wie 2 n ClH-Lösungen ist nach Tagen kein Sulfat nachweisbar. Dagegen verläuft die Hydrolyse bei Siedehitze ebenso rasch wie beim Carbonyl-Disulfamid,

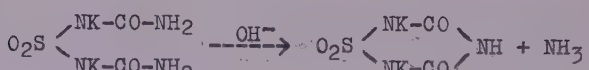
statt CO_2 tritt SO_4H_2 auf. So liegen in wäßriger Lösung nach 1o min bereits 7o % des Gesamt-S als SO_4H_2 vor. Anfangs verläuft also die Hydrolyse

$$O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow SO_4H_2 + 2\ (H_2N)_2CO$$

sehr rasch, nach den ersten 1o min nimmt der Sulfat-Gehalt der Lösung nur noch langsam zu: nach 9o min sind es erst knapp 8o % $BaSO_4$. Ähnlich ist der Hydrolysenverlauf in 2 n Mineralsäure. Harnstoff wurde qualitativ als schwerlösliches Nitrat (28) im Hydrolysat nachgewiesen.

Alkalischer Ringschluß von Sulfuryl-Diharnstoff

Erhitzt man Sulfuryl-Diharnstoff am besten mit 5oproz. KOH, so entsteht unter NH_3-Abspaltung cyclisches Di-K-Sulfuryl-Biuret:



Es ist nicht rein und wird am einfachsten durch halbkonz. ClH in das schwerlösliche Mono-K-Salz überführt. Es ist bemerkenswert, daß Einwirkung von überschüssiger ClH oder von ClO_4H auf das K-Salz nicht zur freien Säure führte.

Sulfuryl-Biuret und seine Derivate

Am einfachsten erhält man Sulfuryl-Biuret durch Umsetzung seines Ag-Salzes mit einer absol. methanol. ClH-Lösung:

Die freie Säure löst sich gut in Methanol und kann so vom AgCl leicht abgetrennt werden. Zur Reinigung wird sie in absol. Äther gelöst, dann mit Gasolin wieder ausgefällt.

Die Säure ist nicht hygroskopisch und schmilzt von 178-18o° unter Zersetzung. Im Gegensatz zum Carbonyl-Disulfamid und Sulfuryl-Diharnstoff sowie zur Cyanursäure löst

sie sich in kaltem Wasser sowie den meisten organischen Solventien ausgezeichnet. Nur in Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen ist sie schwerlöslich. Sie ist eine starke zweiwertige Säure, die mit K^+-Ionen schwerlösliches Mono-K-Salz liefert.

Als einziges saures Salz von Sulfuryl-Biuret ist dank seiner Schwerlöslichkeit in Wasser nur das Mono-K-Salz leicht zugänglich. Beim Abkühlen einer heißen wäßrigen Lösung scheidet es sich in derben glänzenden Kristallen ab. Der der SO_2-Gruppe benachbarte noch freie Imido-Wasserstoff kann mit NaOH gegen Methylrot scharf titriert werden. NH_4^+-, Li^+- und Na^+-Ionen liefern keine schwerlöslichen Salze. Neutralisiert man mit NH_3 oder KOH, so erhält man die in Wasser leichtlöslichen und schwach sauer bzw. neutral reagierenden Di-NH_4- bzw. Di-K-Salze. Mit $Ba(OH)_2$ entsteht als Tetrahydrat das in kaltem Wasser schwerlösliche Ba-Salz. Das in heißem Wasser und kalter 2 n Essigsäure leichtlösliche Salz kristallisiert in großen glänzenden Kristallen.

Bei der Darstellung des in Wasser unlöslichen Ag-Salzes ist zu beachten, daß man vom H_2O-löslichen Di-K-Salz ausgehen muß. Bei Verwendung von NH_3 entsteht immer ein NH_4-haltiges Präparat. Das Ag-Salz löst sich gut in 2 n NH_3, schlecht in 2 n NO_3H.

Interessant ist, daß Luteochlorid bzw. -nitrat in neutralisierten Lösungen von Sulfuryl-Biuret schwerlösliche, orangefarbene Salze erzeugen.

$$\left[Co(NH_3)_6\right]\left[O_2S\begin{matrix}N\text{-}CO\\ N\text{-}CO\end{matrix}NH\right]Cl,\ H_2O \quad \text{bzw.} \quad \text{—}NO_3,\ H_2O$$

Die Salze lösen sich gut in heißem Wasser und kalter 2 n Essigsäure. Das in glänzenden Blättchen kristallisierende Nitrat läßt sich völlig entwässern.

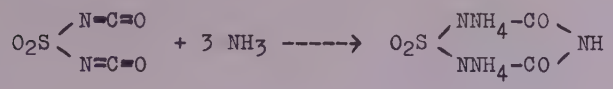
Die Dimethylverbindung erhält man in sehr schlechter Ausbeute durch Umsetzung des Ag-Salzes mit CH_3J in Äther. Sie schmilzt von 198-199° und löst sich auch in heißem Wasser. Erwartungsgemäß reagiert die wäßrige Lösung schwach sauer. Einwirkung von Diazomethan auf eine ätherische Lösung von Sulfuryl-Biuret führt mit 6o % Ausbeute zur Trimethylverbindung. Auch diese läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren und bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 75-77°. In organischen Solventien sind sie gut löslich. Aus der Schmelzpunktserniedrigung in Campher ergab sich ein mittleres Molekulargewicht von 213 gegenüber einem berechneten von 2o7.

Saure Hydrolyse von Sulfuryl-Biuret

Kalte wäßrige Lösungen der Säure sind sehr beständig. Selbst bei Zugabe von Nitrit und 2 n ClH tritt erst nach längerem Kochen wenig Sulfat auf. Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse wurde am gebildeten Sulfat verfolgt. Dabei enthielten wäßrige Hydrolysate nach vierstündigem Sieden erst 2o % des zu erwartenden Sulfats. In 2 n ClH sind dagegen nach 3 h bereits über 9o % des ursprünglich vorhandenen Sulfuryl-Biurets zerfallen. Über den Mechanismus der Hydrolyse in 2 n ClH kann nur gesagt werden, daß kein Sulfamid als Zwischenprodukt auftreten dürfte, da dieses nach 3 h erst zu einem geringeren Prozentsatz zerstört wäre (25).

Sulfuryl-Biuret aus Sulfuryl-Diisocyanat

Bei der Umsetzung von Sulfuryl-Diisocyanat (29), $O_2S(NCO)_2$, mit trockenem NH_3 haben APPEL und GERBER (1) nicht Sulfuryl-Diharnstoff erhalten, sondern das NH_4-Salz des von ihnen benannten Sulfuryl-Biurets:



Anschließend seien die von APPEL dargestellten Sulfuryl-Biuret-Derivate den von uns gewonnenen gegenübergestellt:

Deriv.	nach APPEL	
$(NH_4)_2$-	Smp. 212°; enthält 1/2 Mol H_2O	Smp. 223-224° (Zers.); kristallisiert H_2O-frei
Ag_2-	kristallisiert mit 3 H_2O, die sich schwer entfernen lassen	kristallisiert H_2O-frei
$(CH_3)_2$-	Smp. 194°	Smp. 198-199°

Auf Grund dieser Unterschiede glauben wir, reine Verbindungen in Händen zu haben. Während die Synthese von Sulfuryl-Diisocyanat einigen Aufwand erfordert, ist Sulfuryl-Diharnstoff ein, wenn auch nur mit niedriger Ausbeute, leicht zugängliches Ausgangsmaterial für Sulfuryl-Biuret.

Tabelle I

Vergleich von Carbonyl- und Sulfuryl-Diharnstoff, sowie Sulfuryl- und Carbonyl-Disulfamid

	Carbonyl-Diharnstoff	Carbonyl-Disulfamid	Sulfuryl-Diharnstoff	Sulfuryl-Disulfamid
Formel	$(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ OC-	$(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$	$(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ O_2S-	$(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$
Zersetzung bei	231°	144-147°	160°	--
H_2O-löslich	bei 90° mäßig	bei 60° gut	bei 80° gut	bei 20° gut
Reaktion der H_2O-Lösung	neutral	sauer	sauer	sauer
löslich in org. Stoffen	--	nur in CH_3OH, THF mäßig löslich	--	in CH_3OH, C_2H_5OH, Äther löslich
Ammonium-Salz	--	nicht formelgemäß, beständig	formelgemäßes, beständiges $(NH_4)_2$-S.	Monohydrat, beständig
Mono-K-	unsicher	H_2O-löslich, reagiert neutral	H_2O schwerlöslich	--
Di-K-	--	Monohydrat, H_2O-löslich (alkalische R.)	Monohydrat, H_2O-löslich (alkalische R.)	H_2O-löslich (neutrale R.)
Di-Ag-	unsicher	H_2O schwer löslich	H_2O schwer löslich	H_2O schwer lösl.

Tabelle (Fortsetzung)

	OC-		O_2S-	
Formel	$(HN-CO-NH_2)_2$	$(HN-SO_2-NH_2)_2$	$(HN-CO-NH_2)_2$	$(HN-SO_2-NH_2)_2$
Ba-Salz	unsicher	Monohydrat, nur in heißem H_2O löslich	Dihydrat, nur in heißem H_2O löslich	Dihydrat, in kaltem H_2O löslich
$Co(NH_3)_6^{3+}$-	--	Trihydrat, in heißem H_2O unlöslich	--	Trihydrat, nur in heißem H_2O löslich
3oproz. KOH	Cyanursäure, $(HN-CO)_3$	Amidosulfat, H_2N-SO_3K	Di-K-Sulfuryl-Biuret	Trisulfimid, $(KN-SO_2)_3$
2 n ClH siedend heiß	soll kaum angreifen	$CO_2 + (H_2N)_2SO_2 + H_2N-SO_3H$	$SO_4H_2 + OC(NH_2)_2$	$SO_4H_2 + O_2S(NH_2)_2$
Farbreaktion mit Cu^{2+}/Lauge	violett	tief violett	stahlblau	stahlblau
Hexamethyl-Derivat	--	Smp. 125-126°	--	Smp. 161°

Mit den neu gewonnenen Verbindungen Carbonyl-Disulfamid und Sulfuryl-Diharnstoff ist die Lücke zwischen den beiden Grenzgliedern Sulfuryl-Disulfamid und Carbonyl-Di-Harnstoff nahezu geschlossen. Sie ähneln in ihrem Verhalten weitgehend Sulfamid undHarnstoff, aus denen sie entstehen. Die wichtigsten Eigenschaften der Verbindungen, sowie ihrer Derivate, sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Ihre Darstellung erfolgt aus den entsprechenden Säureamiden und Säure-chloriden, jedoch nur unter Verwendung eines Lösungsmittels. So entsteht Carbonyl-Diharnstoff (Triuret) aus Harnstoff und Phosgen in Toluol bei ~1oo°. Sulfuryl-Disulfamid erhält man nicht aus Sulfamid selbst, sondern aus Na-Sulfamid und Sulfurylchlorid (21). Sulfamid hingegen reagiert mit Sulfurylchlorid in Acetonitril erst in der Siedehitze (25) unter Bildung von Tetrasulfimid, $(HN-SO_2)_4$. Einfach und glatt verläuft die Darstellung von Carbonyl-Disulfamid aus Sulfamid und Phosgen in Acetonitril bei 2o°. Mit 12 h Reaktionsdauer erzielt man Carbonyl-Disulfamid mit nahezu quantitativer Ausbeute. Vorerst unübersichtlich verläuft die Gewinnung von Sulfuryl-Diharnstoff, der mit nur 3o % Ausbeute aus Harnstoff und Sulfurylchlorid entsteht.

Der Säurecharakter der Verbindungen hängt davon ab, ob und wie die NH-Gruppen von der stark elektronensaugenden SO_2-Gruppe beeinflußt werden. Sulfuryl-Disulfamid ist erwartungsgemäß eine starke zweiwertige Säure, ihr Di-K-Salz reagiert neutral (21). Triuret besitzt keine SO_2-Gruppe und daher keine sauren Eigenschaften. Die beiden neuen Zwischenglieder enthalten je ein stark acides Wasserstoff-Atom; die Mono-K-Salze reagieren in wäßriger Lösung neutral. Der zweite Imido-Wasserstoff ist etwa von der Stärke der Kohlensäure. Dennoch vermögen sie beständige Di-K-Salze zu bilden, die in Wasser jedoch der Hydrolyse unterliegen.

Bemerkenswert ist die Einwirkung von heißer KOH auf die vier Verbindungen. Während in der Kälte keine Reaktion eintritt, entwickeln alle vier Verbindungen mit siedender KOH kräftig NH_3. Aber nur bei dreien tritt an den endständigen NH_2-Gruppen unter Austritt von NH_3 Ringschluß ein. Carbonyl-Disulfamid erleidet Hydrolyse, wobei 2 Mol Amidosulfat neben K_2CO_3 entstehen. Triuret, Sulfuryl-Diharnstoff und Sulfuryl-Disulfamid gehen in die entsprechenden cyclischen Imide über, nämlich in Cyanursäure, K-Sulfuryl-Biuret und K-Trisulfimid. Während diese Reaktion beim Triuret nur o,5 n Lauge (2o) erfordert, benötigt man beim Sulfuryl-Disulfamid 25proz. und beim Sulfuryl-Diharnstoff sogar 5oproz. Lauge.

Bis auf Triuret zerfallen alle Säuren in siedender wäßriger oder 2 n ClH-Lösung sehr rasch, wobei die mittelständige CO- oder SO_2-Gruppe Kohlensäure bzw. Schwefelsäure liefert und 2 Mol Harnstoff bzw. Sulfamid gebildet werden. Triuret soll unter diesen Bedingungen kaum angegriffen werden (35, 26). Die saure Hydrolyse vom Sulfuryl-Disulfamid (37, 54) verläuft in siedender wäßriger Lösung bevorzugt nach

$$O_2S(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow O_2S(NH_2)_2 + 2\ H_2N\text{-}SO_3H$$

also ähnlich dem Carbonyl-Disulfamid, das in heißer 2 n ClH u. a. Sulfamidsäure und Harnstoff liefert:

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow OC(NH_2)_2 + 2\ H_2N\text{-}SO_3H$$

Versuchsteil

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe:

Acetonitril der Fa. E. Merck, Darmstadt, wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Äthanol: Handelsübliches, mit 1 % Phenol vergälltes 96proz. C_2H_5OH wurde 6-8 h über CaO am Rückfluß gekocht und dann abdestilliert, wobei Vor- und Nachlauf verworfen wurden. Zur weiteren Trocknung wurde mit 5 g Na/l versetzt und vom gebildeten $NaOC_2H_5$ abdestilliert. Ausbeute: 7o-8o %.

Äther wurde über Na-Draht getrocknet, dann destilliert.

Methanol wurde mit 15 g Mg-Spänen/l versetzt und vom gebildeten $Mg(OCH_3)_2$ abdestilliert. Ausbeute: ~8o %.

Methylenchlorid wurde 2 Tage über P_4O_{10} stehen gelassen, dann destilliert.

Pyridin wurde über geschmolzenem KOH vorgetrocknet, filtriert und dann über Ca-Spänen destilliert. Ausbeute: 7o-75 %.

Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$, wurde nach MEUWSEN und OERTEL (36) aus O_2SCl_2, gelöst in Methylenchlorid, und flüssigem NH_3 dargestellt:

In einem 6-Liter-Dreihalskolben werden aus einer Stahlflasche 3 l flüssiges NH_3 mittels festem CO_2/Aceton bei -7o° kondensiert. Unter kräftigem Rühren läßt man nun im Laufe von 12 h nacheinander Lösungen 27o g (2 Mol) O_2SCl_2 in 85o ml CH_2Cl_2, dann von 54o g (4 Mol) O_2SCl_2 in 11oo ml CH_2Cl_2 langsam zutropfen. Die Reaktionstemperatur soll -7o° nicht überschreiten. Nach beendigter O_2SCl_2-Zugabe rührt man noch 1o min weiter, läßt überschüssiges NH_3 über Nacht abdunsten und verdunstet CH_2Cl_2 im Vakuum. Das dem Reaktionsgut oft hartnäckig anhaftende NH_3 wird durch 48-stündiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator über konz. SO_4H_2 entfernt.

Der farblose Rückstand wird zerkleinert, darauf im Soxhlet 8 h erschöpfend mit $H_3C-COOCH_3$ behandelt. Nach weitgehendem Abdestillieren des Esters kristallisiert beim Erkalten aus der verbleibenden Lösung Sulfamid in großen, derben Kristallen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylacetat werden 3oo g (53 %) Sulfamid erhalten. Schmp. 91,5°.

267,o; 171,8 mg Sbst.: 641,4; 413,3 mg $BaSO_4$
1o1,7; 1o1,6 " " .: 2o,95; 21,1o ml o,1 n SO_4H_2

$O_2S(NH_2)_2$	Ber.: S 33,3		N 29,2
(96)	Gef.:	33,o; 33,o	28,9; 29,1

Na-Sulfamid, $NaHN-SO_2-NH_2$ wurde nach MEUWSEN und PAPENFUHS (37) gewonnen:

In einen 2-Liter-Dreihalskolben werden 5oo ml absol. Äthanol gegeben. Unter Rühren werden hierin 11,5 g (o,5 Tom) sauberes Na gelöst.

In diese Lösung läßt man unter ständigem Rühren bei 2o° eine gesättigte Lösung von 48 g (o,5 Mol) Sulfamid in

absol. Äthanol (~1,5 l) langsam zutropfen. Dabei scheidet sich Na-Sulfamid als farblose Kristalle ab. Nach beendigter Reaktion werden sie mit Äthanol und Äther rasch gewaschen und im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 58 g (praktisch quantitativ).

76,0; 78,0 mg Sbst.: 6,35; 6,50 ml 0,1 n SO_4H_2 (für Na)
96,5; 117,5 " " .: 16,10; 19,75 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N)
125,1; 148,4 " " .: 246,1; 292,5 mg $BaSO_4$

$NaHN-SO_2-NH_2$ Ber.: Na 19,5 N 23,7 S 27,1
(118) Gef.: 19,2; 19,2 23,4; 23,5 27,0; 27,1

Thalliumäthylat, $TlOC_2H_5$, der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München, wurde ohne weitere Reinigung verwandt.
248,2 mg Sbst.: 320,7 mg TlJ

$TlOC_2H_5$ Ber.: Tl 81,9
(249) Gef.: 79,7

Sulfurylchlorid wurde zweimal destilliert, wobei jedesmal ein beträchtlicher Vorlauf verworfen und nur der zwischen 68 und 69° siedende Anteil für die Umsetzungen verwendet wurde. Das so völlig farblos erhaltene O_2SCl_2 wird nach einigen Tagen wieder gelb, so daß es für jeden Ansatz frisch destilliert werden mußte. Ausbeute: 60-70 %.

Phosgen, aus einer Stahlflasche (BASF, Ludwigshafen) entnommen, wird über $CaCl_2$ geleitet und von gekühltem Acetonitril aufgenommen. Die entweichenden Restgase werden durch Natronlauge abgefangen. Die so bereitete $OCCl_2/H_3C-CN$-Lösung enthielt pro ml ~250 mg Phosgen.

Harnstoff der Fa. E. Merck, Darmstadt, erwies sich als hinreichend rein.

74,8; 88,6 mg Sbst.: 24,75; 29,4o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
3,822 " " .: 2,868 mg CO_2; 2,2oo mg H_2O

$OC(NH_2)_2$	Ber.:	N 46,6	C 2o,o	H 6,7
(6o)	Gef.:	46,3; 46,5	2o,5	6,4

Dimethyl-Sulfamidsäurechlorid, $(H_3C)_2N\text{-}SO_2Cl$ (38):

Im 1-Liter-Kolben bringt man 27o g (2 Mol) O_2SCl_2 und 116 g (1 Mol) $[(H_3C)_2NH_2]Cl$ zusammen und erhitzt die Mischung 18 h im Ölbad auf 65° unter Rückfluß und Fernhalten von Feuchtigkeit. Dann erhöht man die Temperatur 1 h lang auf 9o°. Die Reaktion verläuft unter starker ClH-Entwicklung.

Das Rohprodukt (~25o g) wird an der Wasserstrahlpumpe destilliert. Rohausbeute: 113 g (8o %). Die reine Verbindung erhält man daraus durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Ausbeute: 9o g (64 %); Sdp. 73-74°/12 Torr.

Diazomethan wurde durch Umsetzung von Nitrosomethyl-Harnstoff in ätherischer Lösung erhalten (39, 4o). Gehalt an CH_2N_2: ~2,5 g/1oo ml Lösung.

Trimethyl-Sulfamid, $(H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NH(CH_3)$:

4oo ml 3oproz. wäßrige Methylamin-Lösung werden mit 15o g festem NaOH versetzt und vorsichtig erhitzt; das entweichende $H_3C\text{-}NH_2$ wird durch ein mit geschmolzenem KOH beschicktes Rohr geleitet und in einer mit Eis/NaCl gekühlten Vorlage in 5o ml absol. Äther absorbiert.

In die $H_3C\text{-}NH_2$-Lösung läßt man unter Rühren 133 g (93o mMol) $(H_3C)_2N\text{-}SO_2Cl$, gelöst in 15o ml Äther, tropfen (48), wobei die Temperatur bei ~2o° gehalten wird. Man rührt 24 h, saugt dann vom ätherunlöslichen $[H_3C\text{-}NH_3]Cl$ scharf ab und wäscht gut mit Äther aus.

Nach Entfernung des Äthers bei 4o-5o° wird Trimethyl-Sulfamid im Hochvakuum fraktioniert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 96-98° bei o,4 Torr. Ausbeute: 97 g (75 %).

4,89o mg Sbst.: 4,739 mg CO_2; 3,o56 mg H_2O
4,471 " " .: o,835 ml N_2 (73o Torr, 24°)

$(H_3C)_2N-SO_2-NH(CH_3)$ Ber.: C 26,1 H 7,3 N 2o,3
(138) Gef.: 26,4 7,o 2o,6

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkoholen und in Äther.

Analysenmethoden:

Alle C,H-Bestimmungen wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zankl durch Verbrennung ausgeführt.

Nachweis von Sulfamid (41): Es wird aus wäßriger Lösung durch ein Gemisch von 3 g Äthylendiamin (7o %) und 12 g Formaldehyd (3o %) bei 4o-5o° als farbloses Homopentamethylen-tetramin-sulfon gefällt.

Schwefel wurde als $BaSO_4$ nach Zerstörung der S-N-Verbindungen mit NO_2H und mehrmaligem Abrauchen mit konz. ClH in großer Verdünnung (42) gefällt. Auf diese Weise nicht zerstörbare Substanzen wurden nach trockenem Erhitzen mit Na_2O_2 (55) auf ihren S-Gehalt untersucht.

Die N-Bestimmungen wurden nach Aufschluß mit konz. SO_4H_2 und Selen-Reaktionsgemisch nach WIENINGER (43) - 5oo Teile Na_2SO_4, 8 Teile $CuSO_4$ und 8 Teile Se - in der KJELDAHL-Apparatur vollzogen.

Acider Wasserstoff wurde mit o,1 n NaOH mit Methylrot als Indikator bestimmt.

NH_4^+ wurde entweder mit der Formoltitration (44) bestimmt oder mit OH^- in NH_3 überführt und dieses mit überschüssiger o,1 n ClH aufgefangen, dann die überschüssige Säure mit o,1 n NaOH zurücktitriert.

Kalium wurde als $K[B(C_6H_5)_4]$ erfaßt (45). Die K-haltige, wäßrige Lösung wird eben mit Essigsäure lackmussauer gemacht, auf 7o° erhitzt und mit dem 1,5- bis 2-fachen Überschuß einer 3proz. filtrierten wäßrigen Lösung von $Na[B(C_6H_5)_4]$ langsam gefällt. Dann wird gut mit essigsäure-haltigem Wasser gewaschen und 3o min bei 12o° getrocknet.
1 mg $K[B(C_6H_5)_4]$ entspricht o,1o91 mg K.

Thallium wurde gravimetrisch als TlJ, oder oxydimetrisch mit $KBrO_3$/KBr bestimmt (46).

Silber wurde mit o,1 n NH_4SCN gegen Fe^{3+} als Indikator titriert.

Kobalt wurde nach Abrauchen mit konz. SO_4H_2 als Anthranilat gefällt und ausgewogen (47). Der

Kristallwasser-Gehalt wurde aus dem Gewichtsverlust der in der Trockenpistole über P_4O_{10} aufbewahrten Substanz ermittelt. Druck, Temperatur und Zeit sind an der betreffenden Stelle jeweils gesondert angegeben.

Darstellung von Disilber-Sulfamid, $O_2S(NHAg)_2$

a) Man löst 5,6 g (58 mMol) $O_2S(NH_2)_2$ und 25,5 g (15o mMol) $AgNO_3$ in 35o ml Wasser und filtriert. Dann gibt man unter Rühren 12o ml 1 n NH_3 binnen 15 min hinzu. Die erst flockige Fällung wird nach 1o min Rühren kristallin. Man wäscht mit Wasser, dann Aceton, endlich Äther und trocknet 4 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{1o}. Ausbeute: 16,5 g (92 %).

174,4; 242,4 mg Sbst.: 11,15; 15,5o ml o,1 n NH_4SCN
377,2; 275,6 " " .: 346,8; 253,5 mg AgCl
242,7; 359,9 " " .: 15,1o; 22,85 ml o,1 n SO_4H_2
295,8; 299,1 " " .: 226,5; 228,3 mg $BaSO_4$

$O_2S(NHAg)_2$	Ber.:	Ag 69,6			N 9,o	S 1o,4
(31o)	Gef.:	68,9; 69,1; 69,2; 69,2			8,7; 8,9	1o,5; 1o,5

b) Eine kalte Lösung von 6,8 g (4o mMol) $AgNO_3$ in 5o ml Wasser wird unter Rühren mit 1,8 g (45 mMol) NaOH, gelöst in 2o ml Wasser, versetzt. Das Silberoxid wird durch mehrmaliges Dekantieren mit kaltem Wasser von anhaftender Lauge befreit.

Das frisch bereitete, noch feuchte Ag_2O wird mit 2,1 g (22 mMol) $O_2S(NH_2)_2$ in 5o ml kaltem Wasser 24 h auf der Maschine geschüttelt. Darauf wäscht man mit Wasser, Aceton, dann Äther und trocknet bei 2o° im Vakuumexsiccator 4 h über P_4O_{1o}. Ausbeute: 6,4 g (95 %).

572,2; 182,o mg Sbst.: 36,55; 11,7o ml o,1 n NH_4SCN
176,6; 211,o " " .: 11,45; 13,65 ml o,1 n SO_4H_2
245,6; 289,9 " " .: 186,o; 217,9 mg $BaSO_4$

$O_2S(NHAg)_2$	Ber.:	Ag 69,6	N 9,o	S 1o,4	
(31o)	Gef.:	68,9; 69,3	9,1; 9,o	1o,4; 1o,3	

Die dargestellten Silber-Salze zersetzen sich bei ~230°. Die von beiden kalt erzeugten Ag-Verbindungen aufgenommenen Debyeogramme wurden von Herrn Priv. Doz. Dr. LINDEMANN im hiesigen Mineralogischen Institut (Vorstand Herr Prof. Dr. ERNST) angefertigt. Wie aus den nachfolgenden Meßergebnissen hervorgeht, sind die aus $AgNO_3$ und NH_3 wie aus Ag_2O kalt erzeugten Ag-Salze kristallographisch identisch. Aufnahmebedingungen: Fe-K_α-Strahlung, 35 KV, 14 mA.

Tabelle II

$O_2S(NHAg)_2$, dargestellt nach a) und b):

2Θ	s	d
14°	m	7,94
22° 30'	mst	4,96
24° 40'	s	4,53
25° 10'	m	4,43
26° 55'	m	4,16
29° 20'	s	3,83
33° 55'	st	3,32
35° 20'	m	3,19
38°	m	2,97
40° 10'	m	2,81
40° 45'	m	2,78
42° 50'	s	2,65
44° 47'	st	2,54
48° 15'	m	2,37

Rascher verläuft die Umsetzung, wenn man die aus 6,8 g (40 mMol) $AgNO_3$ und 1,8 g (45 mMol) NaOH erhaltene

Ag_2O-Suspension unter Rühren in eine 80° heiße Lösung von 2,1 g (22 mMol) $O_2S(NH_2)_2$ in 50 ml Wasser einträgt. Nach 30 min erhält man 6,0 g farbloses $O_2S(NHAg)_2$ (90 %).

225,3; 252,0 mg Sbst.: 14,45; 16,15 ml 0,1 n NH_4SCN

$O_2S(NHAg)_2$ Ber.: Ag 69,6
(310) Gef.: 69,2; 69,1

Mono-Tl-Sulfamid, $TlHN-SO_2-NH_2$:

In eine Lösung von 2,5 g (10 mMol) $TlOC_2H_5$ in 50 ml absol. Äthanol wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 1,0 g (10,4 mMol) $O_2S(NH_2)_2$ in 30 ml absol. Äthanol rasch eingetropft. Hierbei scheidet sich neben wenig gelbem Körper, der am Rührer haftet, ein farbloses Öl ab. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand mit wenig absol. Äther versetzt, durchgeschüttelt und wieder abdekantiert. Beim Aufbewahren über P_4O_{10} im Vakuumexsiccator erstarrt das Öl zu farblosen Kristallen. Ausbeute: 2,5 g (83 %).

115,0; 156,7 mg Sbst.: 8,05; 10,20 ml 0,1 n $KBrO_3$
289,0 " " .: 18,10 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N)

$TlHN-SO_2-NH_2$ Ber.: Tl 66,7 N 9,3
(299,5) Gef.: 66,5; 66,3 8,8

Man kann das Salz mit 0,1 n SO_4H_2 gegen Methylrot titrieren:

215,5; 206,9 mg Sbst.: 7,20; 6,95 ml 0,1 n SO_4H_2
Ber.: 7,20; 6,95 " " "

Farblose Kristalle, die sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion lösen. Smp. 63-64°. Erst bei 70°

beginnt Zersetzung unter NH_3-Entwicklung.

Di-Tl-Sulfamid, $O_2S(NHTl)_2$:

Zur Lösung von 5,5 g (22 mMol) $TlOC_2H_5$ in 15o ml absol. Äthanol fügt man rasch unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 1,o g (1o,4 mMol) $O_2S(NH_2)_2$ in 5o ml absol. Äthanol.

Zunächst scheidet sich ein schwach gelber Körper ab, der allmählich völlig die Kolbenwandung als intensiv gelbe Verbindung bedeckt. Man dekantiert ab und wäscht mit absol. Äthanol nach. Der gelbe Körper wird nun auf einer Glasfritte zerkleinert, mit absol. Äthanol, dann Äther gewaschen und 24 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{1o} getrocknet.
Ausbeute: 4,o g (77 %).

Unter dem Mikroskop kann man kleine verfilzte Nadeln beobachten, die zwischen 8o und 13o° sintern. Sie lösen sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, die mit o,1 n SO_4H_2 gegen Methylrot gemessen wird.

2o7,2; 188,o; 154,8 mg Sbst.: 8,o5; 7,35; 6,15 ml o,1 n SO_4H_2
Ber.: 8,25; 7,45; 6,oo " " "

155,o; 258,9 mg Sbst.: 199,5; 333,9 mg TlJ
321,4; 433,1 " " .: 13,o5; 17,6o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
184,5; 232,7 " " .: 91,6o; 116,4 mg $BaSO_4$

$O_2S(NHTl)_2$ (5o3) Ber.: Tl 81,3 N 5,6 S 6,4
Gef.: 79,4; 79,6 5,7; 5,7 6,8; 6,9

N,N-Dimethyl-N',N'-Methyl-Nitroso-Sulfamid, $(H_3C)_2N-SO_2-\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}-NO$:

Zur eisgekühlten Lösung von 1,4 g (1o mMol) Trimethyl-Sulfamid und 1,4 g (2o mMol) NO_2Na in 2o ml Wasser läßt man unter Rühren 5 ml 2oproz. SO_4H_2 tropfen. Nach wenigen Minuten entsteht ein gelber Kristallbrei, der scharf abgesaugt und mit kaltem Wasser gut gewaschen wird. Man löst in wenig Methanol (4o°), filtriert und kühlt in Eis/NaCl. Gelbe Kristalle vom Smp. 24-25°, die beim Abkühlen wieder erstarren. Ausbeute: o,7 g (42 %).

5,86o mg Sbst.: 4,876 mg CO_2; 2,718 mg H_2O
4,784 " " .: 1,o58 ml N_2 (733 Torr, 23°)

$(H_3C)_2N-SO_2-\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}-NO$	Ber.:	C 21,5	H 5,4	N 25,1
(167)	Gef.:	22,7	5,9	24,6

Die Nitroso-Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Äther und Alkoholen. Mit Lauge reagiert sie nicht, es entsteht kein Diazomethan.

Carbonyl-Disulfamid

Umsetzung von Sulfamid mit Phosgen im Molverhältnis 2:1

9,6 g (o,1 Mol) Sulfamid werden im 1/2-Liter-Dreihalskolben in 1oo ml Acetonitril durch gelindes Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf 2o° erhält man eine leicht übersättigte Lösung. Die Löslichkeit von Sulfamid in Acetonitril beträgt bei 2o° 7,5 g/1oo ml Acetonitril.

Dazu wird im Verlauf einer Stunde unter Rühren eine Lösung von ~6 g (6o mMol) $COCl_2$ in 5o ml Acetonitril getropft. Kolben- und Tropftrichteröffnungen sind mit KOH-Trockenrohren versehen, von denen Gasschläuche in den Abzugkamin führen.

Bereits nach ~1o min beginnt Abscheidung farbloser Kristalle, die nach 8 h vollständig ist. Sie werden auf einer Glasfritte gesammelt, mit wenig Acetonitril, dann Äthanol und zuletzt mit Äther gewaschen. Getrocknet wird 24 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{10}. Rohausbeute an Carbonyl-Disulfamid: 9,5-1o g (~9o %) bezogen auf $O_2S(NH_2)_2$.

141,4; 119,7 mg Sbst.: 3o4,1; 256,8 mg $BaSO_4$
64,5; 63,3 " " .: 11,6o; 11,55 ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
4,oo8 " " .: o,827 mg CO_2; 1,1o1 mg H_2O
69,1; 127,3 " " .: 3,1o; 5,65 ml o,1 n NaOH (für H^+)

$OC(HN-SO_2-NH_2)_2$	Ber.:	S 29,4	N 25,7	C 5,5	H 2,8	
(218)	Gef.:	29,5; 29,5	25,2; 25,6	5,8	3,o	
				H^+ o,46		
				o,45; o,45		

Die Verbindung ist praktisch rein. Man kann aus Äthanol/Wasser (1:1) bei 5o-6o° umkristallisieren und erhält dann glänzende Blättchen, die bei 144-147° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 6o %.

154,5; 97,7 mg Sbst.: 332,5; 21o,5 mg $BaSO_4$
132,2; 114,3 " " .: 24,15; 2o,85 ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
4,259 " " .: o,937 mg CO_2; 1,127 mg H_2O
142,5; 138,3 " " .: 6,45; 6,35 ml o,1 n NaOH (für H^+)

$OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ Ber.: S 29,4 N 25,7 C 5,5 H 2,8
(218) Gef.: 29,5; 29,6 25,6; 25,6 6,o 3,o
H^+ o,46
o,45; o,46

Reaktion von Na-Sulfamid mit Phosgen

11,8 g (o,1 Mol) $NaHN-SO_2-NH_2$ werden in 7o ml Acetonitril suspendiert. Dazu wird im Laufe von einer Stunde eine Lösung von 5 g (5o mMol) $COCl_2$ in 5o ml Acetonitril unter Rühren getropft. Nach 8 h wird vom Festkörper filtriert, mit wenig Acetonitril, dann Äthanol und zuletzt mit Äther gewaschen. Nach Trocknen im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} werden ~17 g eines Gemisches von NaCl und $OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ erhalten.

Das Reaktionsgut wird mit 3o ml kaltem Wasser behandelt, um NaCl herauszulösen, dann scharf abgesaugt, mit wenig Wasser, dann Äthanol und schließlich mit Äther gewaschen. Getrocknet wird im Vakuumexsiccator über P_4O_{10}. Ausbeute: 7,5 g (69 %). Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:1) verbleiben 3,3 g (43 %) reine Verbindung. Zersetzungspunkt 144-147°.

154,o; 94,6 mg Sbst.: 27,95; 17,2o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
4,493 " " .: o,977 mg CO_2; 1,o49 mg H_2O
169,8; 213,5 " " .: 7,6o; 9,6o ml o,1 n NaOH (für H^+)

$OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ Ber.: N 25,7 C 5,5 H 2,8 H^+ o,46
(218) Gef.: 25,4; 25,5 5,9 2,6 o,45; o,45

Carbonyl-Disulfamid ist im Gegensatz zum Sulfuryl-Disulfamid in kaltem Wasser, wie den meisten organischen Lösungsmitteln schwer bzw. unlöslich. In 1oo ml Wasser löst sich ~1,o g bei 18°. In Methanol und Äthanol ist die Löslichkeit ebenfalls gering. Etwas besser als in Methanol löst es sich in Tetrahydrofuran.

Carbonyl-Disulfamid ist nicht hygroskopisch und trocken beständig. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und entwickelt beim Erhitzen auf 8o-9o° CO_2. Danach ist Sulfamid mit dem Reagens von PAQUIN nachweisbar. Die Verbindung gibt in wäßriger Lösung mit wenig Cu^{2+} und Lauge einen tief violetten Farbton.

Carbonyl-Disulfamid-Salze

Mono-K-Carbonyl-Disulfamid, $H_2N-SO_2-NH-CO-NK-SO_2-NH_2$:

2,2 g (1o mMol) $OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ werden unter gelindem Erwärmen in 15o ml absol. Methanol gelöst.

Dazu fügt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 2o ml einer 1oproz. $H_3C-COOK/C_2H_5OH$-Lösung. Das K-Salz scheidet sich zunächst flockig ab, wird aber nach ~1 h Rühren kristallin. Es wird gut mit absol. Äthanol, dann Äther gewaschen. Nach 24 h Trocknen im Vakuumexsiccator über P_4O_{1o} erhält man 2,2 g reines K-Salz (86 %).

118,o; 147,9 mg Sbst.: 213,2; 266,7 mg $BaSO_4$
121,7; 89,4 " " .: 18,65; 13,8o ml o,1 n SO_4H_2
165,5; 125,6 " " .: 23o,8; 177,3 mg $K[B(C_6H_5)_4]$
4,o4o " " .: o,74 mg CO_2; o,714 mg H_2O

H_2N-SO_2-NH
CO Ber.: S 25,o N 21,8 K 15,3
H_2N-SO_2-NK Gef.: 24,8; 24,8 21,5; 21,6 15,2; 15,4
(256) C 4,7 H 2,o
4,9 1,9

Das Salz ist mit fast neutraler Reaktion ($p_H \approx 7-8$) leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solventien.

Di-K-Carbonyl-Disulfamid, $OC(NK-SO_2-NH_2)_2$, H_2O:

4,4 g (2o mMol) $OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ werden in 2o ml Wasser suspendiert. Dazu gibt man eine Lösung von 3,4 g (6o mMol) KOH in 1o ml Wasser. Die filtrierte Lösung wird mit 75 ml Methanol versetzt, wobei sich ein farbloses Öl abscheidet, das nach ~1 h kristallisiert.

Nach Absaugen wird mit 8oproz. Methanol, dann Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 5,5 g (88 %). Zur weiteren Reinigung wird aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausbeute: 4,5 g (72 %).

116,7; 274,8 mg Sbst.: 176,3; 41o,6 mg $BaSO_4$
153,5; 127,6 " " .: 19,8o; 16,4o ml o,1 n SO_4H_2
1o4,1; 59,6 " " .: 239,3; 133,9 mg $K[B(C_6H_5)_4]$

$OC(KN-SO_2-NH_2)_2$, H_2O Ber.: S 2o,5 N 17,9 K 25,o
(312) Gef.: 2o,8; 2o,5 18,1; 18,o 25,1; 24,5

Die farblosen Nadeln lösen sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion.

Auch nach 72 h Erhitzen auf 120° bei 0,1 Torr in der Trockenpistole über P_4O_{10} tritt ein Gewichtsverlust ein, der nur ~2/3 des Kristallwassers entspricht.

Di-Na-Carbonyl-Disulfamid, $OC(NaN-SO_2-NH_2)_2$, H_2O:

2,2 g (10 mMol) $OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ werden in 150 ml absol. Methanol gelöst. Die filtrierte Lösung wird zur Lösung von 0,5 g (22 mMol) sauberem Na in 50 ml Methanol unter Rühren getropft. Die sofort ausfallenden feinen Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt, mit Äthanol, dann nicht getrocknetem Äther gewaschen. Getrocknet wird 12 h im Vakuumexsiccator bei 12 Torr über P_4O_{10}. Ausbeute: 2,2 g (78 %).

124,2; 168,8 mg Sbst.: 266,3; 279,1 mg $BaSO_4$
111,7; 93,1 " " .: 15,75; 13,10 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N)
122,5; 159,9 " " .: 4,35; 5,65 ml 0,1 n SO_4H_2 (für Na)
3,971 " " .: 0,740 mg CO_2; 0,841 mg H_2O

$OC(NaN-SO_2-NH_2)_2$, H_2O Ber.: S 22,9 N 20,0 Na 16,4
(280) Gef.: 22,8; 22,7 19,8; 19,7 16,4; 16,2
C 4,3 H 2,2
5,1 2,4

Die Entfernung des Kristallwassers gelingt bereits nach 24 h Erhitzen auf 110° bei 12 Torr in der Trockenpistole über P_4O_{10}.

228,0 mg Sbst.: 13,6 mg Gewichtsverlust, entsprechend 6,0 % H_2O gegenüber 6,4 % berechnet.

Die N-Bestimmung der wasserfreien Verbindung ergibt:

101,4; 77,6 mg Sbst.: 15,35; 11,75 ml o,1 n SO_4H_2

$OC(NaN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ Ber.: N 21,4
(262) Gef.: 21,2; 21,2

Das Salz ist nach dem Trocknen Sulfat-frei. Das Monohydrat ist nicht hygroskopisch und löst sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion.

Di-Ag-Carbonyl-Disulfamid, $OC(NAg\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$:

2,2 g (1o mMol) Carbonyl-Disulfamid werden in 15o ml Wasser von 4o° gelöst. Dann versetzt man mit kalter konz. Lösung von 4,1 g (25 mMol) $AgNO_3$. Aus der völlig klaren Lösung wird das Ag-Salz mit 2o ml 1 n NH_3 unter Rühren gefällt, wobei es sich sogleich kristallin abscheidet.

Nach weiteren 1o min wird abgesaugt, gut mit Wasser, dann Aceton, zuletzt mit Äther gewaschen. Getrocknet wird 12 h bei 12 Torr/2o° über P_4O_{10}. Ausbeute: 4,o g (93 %).

134,6; 314,9 mg Sbst.: 6,2o; 14,55 ml o,1 n NH_4SCN
222,4; 156,8 " " .: 2o,oo; 14,25 ml o,1 n SO_4H_2
4,829 " " .: o,523 mg CO_2; o,41o mg H_2O

$OC(AgN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ Ber.: Ag 49,9 N 13,o C 2,8 H o,9
(432) Gef.: 49,7; 49,8 12,6; 12,7 2,9 o,9

Lichtempfindliches, farbloses Kristallpulver. Unlöslich in kaltem und heißem Wasser. Leicht löslich in 2 n NH_3 und 2 n NO_3H.

Ba-Carbonyl-Disulfamid, $[OC(N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2]Ba, H_2O$:

2,2 g (1o mMol) $OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ werden in 3o ml Wasser von 4o-5o° gelöst. Dazu gibt man eine kalt gesättigte Lösung von 3,8 g (12 mMol) $Ba(OH)_2, 8H_2O$, wobei sich das Ba-Salz kristallin ausscheidet. Nach Kühlung auf 0° wird scharf abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen.

Das durch $BaCO_3$ verunreinigte Salz wird portionsweise aus 5o ml heißem Wasser umkristallisiert. Die Kristalle werden mit wenig kaltem Wasser, dann Methanol, zuletzt mit Äther gewaschen. Nach 24-stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator unter 12 Torr über P_4O_{1o} erhält man 2,5 g (7o %) reines Ba-Salz.

133,4; 173,o mg Sbst.: 165,4; 214,8 mg $BaSO_4$ (für S)
147,o; 232,4 " " .: 15,7o; 24,55 ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
17o,1; 186,3 " " .: 1o6,1; 116,9 mg $BaSO_4$ (für Ba)
2o8,3 " " .: 1o,5 mg Gewichtsverlust

Der Gewichtsverlust wurde bei o,1 Torr und 11o° (24 h) über P_4O_{1o} in der Trockenpistole ermittelt.

$[OC(N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2]Ba, H_2O$ (372) Ber.: S 17,3 N 15,1
Gef.: 17,o; 17,1 15,o; 14,8
Ba 37,o H_2O 4,8
36,7; 36,9 5,o

Die wasserfreie Verbindung ergab:
9o,3; 85,6 mg Sbst.: 1o,oo; 9,5o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)

$[OC(N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2]Ba$ (354) Ber.: N 15,8
Gef.: 15,5; 15,5

Das Ba-Salz löst sich in heißem Wasser, kalter 2 n Essig- und Salzsäure. Die wäßrige Lösung reagiert wie die des Di-K-Salzes stark alkalisch.

Luteo-Carbonyl-Disulfamid, $[Co(NH_3)_6]_2[OC(N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2]_3$, $3H_2O$:

1,5 g (6,9 mMol) $OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ werden in 6o ml 1 n NH_3 gelöst und unter Rühren mit einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von Luteochlorid versetzt. Das in Wasser unlösliche Luteo-Salz wird nach Waschen mit viel Wasser, etwas Äthanol, dann Äther im Vakuumexsiccator 24 h über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 2,2 g (94 %).

173,7; 125,4 mg Sbst.: 237,4; 169,o mg $BaSO_4$
1o4,2; 82,4 " " .: 24,2o; 19,15 ml o,1 n SO_4H_2
216,1; 187,6 " " .: 134,3; 121,8 mg Co-Anthranilat

$[Co(NH_3)_6]_2[OC(N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2]_3$, $3H_2O$ (1o25)

Ber.:	S 18,8	N 32,8	Co 11,5
Gef.:	18,8; 18,8	32,5; 32,6	11,1; 11,5

Die Verbindung wurde durch thermische Behandlung (12o°/o,o5 Torr/48 h/P_4O_{10}) nicht befriedigend entwässert. Das orangefarbene Salz ist auch in heißem Wasser unlöslich. In kalter 2 n Essigsäure löst es sich hingegen leicht.

Darstellung eines Ammonium-Salzes

4,4 g (2o mMol) $OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ werden in 2o ml halbkonz. NH_3/H_2O gelöst; dann wird mit 15o ml Methanol versetzt, wobei sich ein farbloses Öl abscheidet, das in wenigen Minuten erstarrt. Es wird abgesaugt, mit Methanol/Wasser (2:1), dann Äther gewaschen. Nach Trocknen über Kieselgel (3 h) oder über P_4O_{10} bei 12 Torr (24 h) werden 4,o g (87 %) Substanz folgender Zusammensetzung erhalten:

1o5,4; 96,7 mg Sbst.: 23,25; 21,3o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
166,2; 245,1 " " .: 9,45; 13,85 " " " (für NH_4^+)
171,4; 118,8 " " .: 323,7; 221,2 mg $BaSO_4$

$OC(NH_4N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ Ber.: N 33,3 NH_4^+ 14,3 S 25,4
(252) Gef.: 3o,9; 3o,8 1o,2; 1o,3 25,9;
25,6

Das Produkt löst sich sehr leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Die Lösung entwickelt beim Erhitzen NH_3.

Hexamethyl-Carbonyl-Disulfamid, $[(H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)]_2CO$:

Trimethyl-Sulfamid-Na (48):

Man löst 4,6 g (o,2 Mol) Na in 15o ml absol. Äthanol. Dazu gibt man auf einmal 27,6 g (o,2 Mol) Trimethyl-Sulfamid, gelöst in 5o ml absol. Äthanol, Zu dieser Lösung läßt man nun unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß 7oo ml absol. Äther fließen. Das Na-Salz kristallisiert sehr langsam in feinen Nadeln aus. Nach einer Stunde wird rasch abgesaugt, gut mit absol. Äther gewaschen und dann im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} 24 h getrocknet. Ausbeute: 23 g (72 %).

4,96o mg Sbst.: 4,o84 mg CO_2; 2,487 mg H_2O
235,o; 182,5 " " .: 14,7o; 11,4o ml o,1 n SO_4H_2 (für Na)

$(H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)Na$ Ber.: C 22,5 H 5,6 Na 14,4
(16o) Gef.: 22,5 5,6 14,4; 14,4

Zur Aufschlämmung von 14,o g (87,4 mMol) Trimethyl-Sulfamid-Na in 5o ml Acetonitril läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 0° 25 ml einer 4,4 g (45 mMol)

Phosgen enthaltenden Acetonitril-Lösung tropfen. Nach weiteren 8 h Rühren wird Acetonitril bei 3o° an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Den farblosen kristallinen Rückstand verrührt man mit 3o ml kaltem Wasser. Dann wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird 24 h im Exsiccator über P_4O_{10} unter 12 Torr getrocknet. Rohausbeute: 11,o g (84 %).

Zur Reinigung kristallisiert man aus 65o ml siedendem Wasser um und erhält dann 9,5 g (72 %) reine Substanz. Smp. 125-126°.

4,85o mg Sbst.: 4,991 mg CO_2; 2,553 mg H_2O
4,4o4; 3,756 " " .: o,716; o,635 ml N_2 (735 Torr, 23°)
212,9; 326,9 " " .: 327,3; 5o1,4 mg $BaSO_4$

$[(H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)]_2CO$ (3o2) Ber.: C 27,8 H 6,o N 18,5
Gef.: 28,1 5,9 18,1; 18,8
S 21,2
21,1; 21,1

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Benzol, Estern, Chloroform und Tetrahydrofuran. Sie ist weniger gut löslich in Methanol und Äthanol. In Äther ist sie schwerlöslich.

Alkalische Hydrolyse von Carbonyl-Disulfamid

2,2 g (1o mMol) $OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ werden im Zweihalskolben mit 4o ml 25proz. Kalilauge versetzt. Durch den einen Kolbenansatz wird N_2 in die Flüssigkeit gedrückt, der andere trägt einen Rückflußkühler. Man erhitzt zum Sieden. Nach 4 h läßt man abkühlen. Die NH_3-Entwicklung ist dann beendet. Man versetzt mit 1oo ml Methanol, wobei sich feine Nadeln von

K-Amidosulfat abscheiden. Bei 0° werden sie abgesaugt, gut mit 8oproz. Methanol, dann Äther gewaschen. Ausbeute: 2,4-2,5 g (88-93 %). Die Verbindung enthält kein Sulfat.

131,8; 166,9 mg Sbst.: 225,4; 282,9 mg $BaSO_4$
71,7; 168,4 " " .: 5,15; 12,15 ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
4,51o " " .: o,oo9 mg CO_2; o,48o mg H_2O

H_2N-SO_3K Ber.: S 23,7 N 1o,3 H 1,5
(135) Gef.: 23,5; 23,3 1o,1; 1o,1 1,2

In einem weiteren Versuch werden 782,8 mg (3,6 mMol) $OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ in 2o ml 25proz. Kalilauge 4 h zum Sieden erhitzt. Ausbeute: o,9 g (93 %) H_2N-SO_3K.

Das in einer mit o,1 n SO_4H_2 beschickten Vorlage absorbierte NH_3 beträgt 97,2 mg, d. s. 8o % des zu erwartenden NH_3.

Saure Hydrolyse von Carbonyl-Disulfamid

a) In heißer wäßriger Lösung:

Die Lösung von 1,o g (4,6 mMol) $OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ in 5o ml Wasser wird 1 h zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 4,5 g (26,5 mMol) $AgNO_3$ versetzt und mit 2 n NH_3/H_2O neutralisiert. Das ausgeschiedene $O_2S(NHAg)_2$ wird mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen. Ausbeute: 2,o g (7o %).

212,3; 144,8 mg Sbst.: 13,65; 9,25 ml o,1 n NH_4SCN
24o,1; 298,o " " : 14,4o; 18,1o ml o,1 n SO_4H_2

$O_2S(NHAg)_2$ Ber.: Ag 69,6 N 9,o
(31o) Gef.: 69,4; 68,9 8,4; 8,5

b) In siedender 2 n NO_3H:

Die Lösung von 1,o g (4,6 mMol) $OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ in 5o ml 2 n NO_3H wird 1 h zum Sieden erhitzt. Man erhält 1,2 g $O_2S(NHAg)_2$ (42 %).

2o4,4; 198,o mg Sbst.: 12,95; 12,45 ml o,1 n NH_4SCN
311,7; 161,7 " " .: 19,45; 1o,2o ml o,1 n SO_4H_2

$O_2S(NHAg)_2$ Ber.: Ag 69,6 N 9,o
(31o) Gef.: 68,3; 67,8 8,7; 8,8

Der Zerfall von Carbonyl-Disulfamid kann genauer an der Menge des entstandenen Sulfats verfolgt werden. Die Verseifung wurde mit ~m/2o Lösungen von Carbonyl-Disulfamid in Wasser oder 2 n ClH bei Siedehitze untersucht. Nach einer Anheizzeit von ~5 min in dem mit Rückflußkühler versehenen Zweihalskolben wird die Lösung durch einen gläsernen Siedestab im gleichmäßigen Sieden gehalten. Währenddessen wird N_2 in die Flüssigkeit geleitet, um entstandenes CO_2 in eine mit $Ba(OH)_2$ gefüllte Vorlage überzuleiten. CO_2 konnte nicht quantitativ ermittelt werden, da es zum Teil gelöst bleibt.

Danach wird das gesamte Hydrolysat in ein Becherglas überführt, auf das Doppelte mit Wasser verdünnt und im Laufe von 15 min bei 2o° $BaSO_4$ unter gutem Rühren mit o,1 n $BaCl_2$ gefällt, wobei ~1/3 überschüssiges Ba^{2+} vorhanden sein soll.

Nach ~3o min bei Raumtemperatur wird $BaSO_4$ im Al-Tiegel

gewaschen, getrocknet und gewogen. Eine Fällung aus siedend heißer Lösung ist nicht möglich, da dies die Hydrolyse fortsetzen und damit das Ergebnis verfälschen würde.

a) Carbonyl-Disulfamid in siedendem Wasser:

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + HOH \longrightarrow 2\ O_2S(NH_2)_2 + CO_2$$

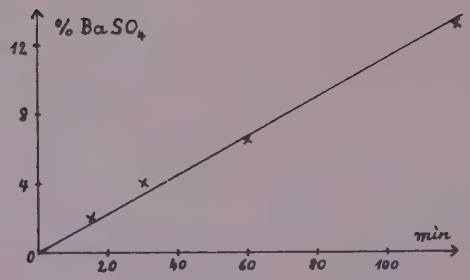
Hierbei bildet sich bei 100° nur wenig SO_4^{2-}, da Sulfamid sehr langsam Hydrolyse erleidet.

Tabelle III

$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ - Hydrolyse in heißem H_2O

Einwaage $OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	(mg $BaSO_4$ gef./ber.)·100 (= % $BaSO_4$)
210,9 (0,97)	15	8,2 (0,03)	2
205,1 (0,94)	30	16,1 (0,07)	4
234,7 (1,07)	30	19,5 (0,08)	4
243,0 (1,11)	60	34,0 (0,15)	6
171,0 (0,78)	60	25,7 (0,11)	7
207,8 (0,95)	120	59,6 (0,25)	13
226,4 (1,04)	120	63,3 (0,27)	13

Trägt man die prozentualen $BaSO_4$-Werte in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man eine Kurve, die einen für die Hydrolyse von Sulfamid charakteristischen Verlauf zeigt:



b) Carbonyl-Disulfamid in siedender 2 n ClH:

Nach

$$OC(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 \xrightarrow{H^+} \begin{cases} \xrightarrow{+H_2O} 2\ O_2S(NH_2)_2 + CO_2 \\ \xrightarrow{+2H_2O} OC(NH_2)_2 + 2\ H_2N\text{-}SO_3H \end{cases}$$

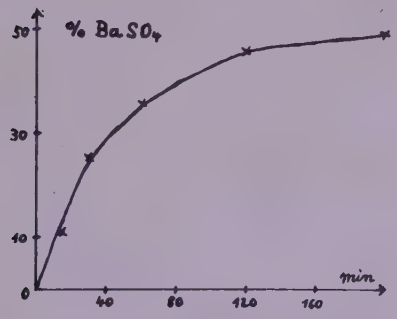
zerfällt Carbonyl-Disulfamid auch in kochender 2 n ClH etwa zur Hälfte in Sulfamid und CO_2. Zum Teil tritt aber wohl Zerfall in Harnstoff und Amidoschwefelsäure ein.

Trägt man wiederum die erhaltenen prozentualen $BaSO_4$-Werte (s. Tabelle IV) in Abhängigkeit von der Zeit auf, so sieht man, daß sich die $BaSO_4$-Menge einem Grenzwert von ~5o % nähert, d. i. die Hälfte der theoretisch möglichen $BaSO_4$-Menge. Die anfangs rasch verlaufende Hydrolyse deutet auf Zerfall von Amidoschwefelsäure hin.

Tabelle IV

$OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ - Hydrolyse in heißer 2 n ClH

Einwaage $OC(HN-SO_2-NH_2)_2$ mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	(mg $BaSO_4$ gef./ber.)·1oo (= % $BaSO_4$)
175,3 (o,8o)	15	41,2 (o,18)	11
2o3,o (o,93)	3o	1o6,8 (o,44)	25
172,4 (o,79)	6o	131,6 (o,56)	36
216,8 (o,99)	6o	164,o (o,7o)	35
244,6 (1,12)	12o	244,5 (1,o5)	47
227,1 (1,o4)	12o	217,o (o,93)	45
228,6 (1,o5)	18o	24o,2 (1,o3)	49



In der Kälte ist Carbonyl-Disulfamid sowohl in wäßriger als auch in 2 n ClH-Lösung beständig. Selbst nach mehreren Tagen tritt mit Ba^{2+} kein Niederschlag auf.

Sulfuryl-Diharnstoff

Umsetzung von Harnstoff mit Sulfurylchlorid

Zu einer Suspension von 48 g (o,8 Mol) Harnstoff in 5o ml Acetonitril läßt man bei 2o° langsam unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 27,o g (o,2 Mol) Sulfurylchlorid in 5o ml Acetonitril tropfen. Zu Beginn der O_2SCl_2-Zugabe geht fast aller Harnstoff in Lösung. Nach weiteren 2o min scheidet sich ein farbloses Öl ab, das nach 12 h Rühren teilweise kristallisiert.

Nun destilliert man das Lösungsmittel bei 3o° und 2o Torr unter kräftigem Rühren ab. Der farblose Kristallbrei, der stark Cl^-- und SO_4^{2-}-haltig ist, wird mit 4o ml Äthanol versetzt und 2 h gerührt. Danach saugt man scharf ab, wäscht mit wenig Äthanol, dann Äther und trocknet das Kristallpulver 1 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{10}. Rohausbeute: 14,o g (39 %, bezogen auf O_2SCl_2).

Das Rohprodukt wird in 6oo ml 8o° heißem Wasser gelöst, darauf filtriert und das Filtrat sofort auf 0° gekühlt. Glänzende Kristalle fallen mit einer Ausbeute von 1o,5 g (29 %) an. Die Verbindung beginnt sich bei 16o° zu zersetzen, schmilzt aber erst zwischen 213 und 214°. Zur Analyse wird das Präparat aus Wasser/Äthanol (1:1) umkristallisiert.

94,2; 113,9 mg Sbst.: 118,4; 144,4 mg $BaSO_4$
72,3; 116,8 " " .: 15,75; 25,4o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
4,591 " " .: 2,277 mg CO_2; 1,335 mg H_2O
98,8; 122,8 " " .: 5,3o; 6,6o ml o,1 n NaOH (für H^+)

$O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$	Ber.:	S 17,6	N 3o,8	C 13,2	H 3,3
(182)	Gef.:	17,3; 17,4	3o,5; 3o,4	13,5	3,2
			H^+ o,55/ o,54; o,54		

Sulfuryl-Diharnstoff ist in kaltem Wasser und organischen Solventien schwerlöslich. Leicht löst es sich in Alkalien und in heißem Wasser. In trockenem Zustand ist es beständig und nicht hygroskopisch.

Sulfuryl-Diharnstoff-Salze

Di-NH_4-Sulfuryl-Diharnstoff, $O_2S(NH_4N\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$:

1,8 g (1o mMol) $O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ werden in 2o ml halbkonz. NH_3/H_2O gelöst; nun gibt man 75 ml Methanol dazu. Nach wenigen Minuten scheiden sich farblose Nadeln ab. Nach 3o min wird abgesaugt, gut mit Wasser/Methanol (1:5), dann Methanol und zuletzt mit Äther gewaschen. Im nicht evakuierten Exsiccator wird 1 h über P_4O_{1o} getrocknet.
Ausbeute: 1,4 g(65 %). Smp. 25o°, bei 19o° beginnende Zersetzung.

161,o; 18o,6 mg Sbst.: 171,9; 192,1 mg $BaSO_4$
8o,1; 94,4 " " .: 21,75; 25,6o ml o,1 n SO_4H_2

$O_2S(NH_4N\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ (216) Ber.: S 14,8 N 38,9
Gef.: 14,7; 14,8 38,o; 38,o

Das Salz löst sich gut in Wasser mit alkalischer Reaktion. Die wäßrige Lösung entwickelt beim Erhitzen NH_3.

Mono-K-Sulfuryl-Diharnstoff, $H_2N\text{-}CO\text{-}NK\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$:

1,8 g (1o mMol) $O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ und o,6 g (1o,7 mMol) KOH werden in 2o ml 7o° heißem Wasser gelöst. Beim Langsamen Abkühlen der Lösung entstehen grobe Kristalle. Mit Methanol

und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet, ergeben sich 1,5 g (68 %) K-Salz.

346,4; 187,o mg Sbst.: 362,2; 196,8 mg $BaSO_4$
131,1; 99,o " " .: 23,65; 17,9o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
158,7; 188,2 " " .: 259,4; 316,3 mg $K[B(C_6H_5)_4]$

$H_2N-CO-NK$
SO_2
$H_2N-CO-NH$
(22o)

Ber.: S 14,6 N 25,4 K 17,8
Gef.: 14,4; 14,5 25,3; 25,4 17,8; 18,3

Das Salz ist in kaltem Wasser und organischen Solventien schwer bzw. unlöslich. Die heiße wäßrige Lösung reagiert neutral.

Di-K-Sulfuryl-Diharnstoff, $O_2S(KN-CO-NH_2)_2$, H_2O:

3,6 g (2o mMol) $O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ werden in 35 ml Wasser suspendiert, dann mit 3,4 g (61 mMol) KOH in 2o ml Wasser gelöst. Nach Versetzen mit 12o ml Methanol fällt das Salz in glänzenden Kristallen langsam aus. Nach 3o min Stehen wäscht man mit Methanol/Wasser (2:5), zuletzt mit Äther und trocknet 4 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{1o}. Ausbeute: 5,1 g (92 %).

274,6; 192,5 mg Sbst.: 228,5; 158,9 mg $BaSO_4$
181,7; 1o8,9 " " .: 26,2o; 15,7o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
191,5; 217,1 " " .: 7,oo; 7,9o " " " (für K)
352,1 " " .: 22,7 mg Gewichtsverlust

$O_2S(KN-CO-NH_2)_2$, H_2O (276)

Ber.: S 11,6 N 2o,3 K 28,3
Gef.: 11,4; 11,5 2o,2; 2o,2 28,6
H_2O 6,5/ 6,4 28,4

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert stark alkalisch. Der Gewichtsverlust wurde in der Trockenpistole (1oó°/o,1 Torr/ 24 h/P_4O_{1o}) ermittelt. Das wasserfreie Salz erwies sich als Sulfat-frei.

119,1; 84,3 mg Sbst.: 18,35; 13,oo ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
69,2; 43,4 " " .: 2,75; 1,7o " " " (für K)

$O_2S(KN-CO-NH_2)_2$ Ber.: N 21,7 K 3o,1
(258) Gef.: 21,6; 21,6 31,o; 3o,6

Di-Ag-Sulfuryl-Diharnstoff, $O_2S(AgN-CO-NH_2)_2$:

1,8 g (1o mMol) $O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ werden in 15o ml Wasser von 5o° gelöst. Dazu fügt man eine kalte konz. wäßrige Lösung von 4,1 g (25 mMol) $AgNO_3$. In die klare Lösung tropft man bei 2o° unter Rühren 15 ml 2 n NH_3, wobei sich das Ag-Salz kristallin abscheidet. Es wird mit Wasser, Aceton, dann Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über P_4O_{1o} getrocknet. Ausbeute: 3,4 g (86 %).

231,3; 248,3 mg Sbst.: 11,6o; 12,5o ml o,1 n $NH_4S\breve{C}N$
2oo,8; 25o,7 " " .: 2o,oo; 24,9o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
4,2o2 " " .: o,99o mg CO_2; o,425 mg H_2O

$O_2S(AgN-CO-NH_2)_2$ Ber.: Ag 54,5 N 14,2 C 6,1 H 1,o
(396) Gef.: 54,1; 54,3 14,o; 13,9 6,4 1,1

Das Salz ist auch in heißem Wasser unlöslich. Leicht löst es sich dagegen in 2 n NO_3H oder 2 n NH_3/H_2O. Es ist lichtempfindlich.

Ba-Sulfuryl-Diharnstoff, $[O_2S(N\text{-}CO\text{-}NH_2)_2]Ba, 2H_2O$:

1,8 g (1o mMol) $O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ werden in 2o ml Wasser von 7o° teilweise gelöst. Dann versetzt man mit einer siedenden Lösung von 3,8 g (12 mMol) $Ba(OH)_2, 8H_2O$ in 2o ml Wasser. Die heiße Lösung wird sofort filtriert und verschlossen stehen gelassen. Nach 1 h kühlt man auf 0° und saugt dann die farblosen Kristalle scharf ab. Gewaschen wird mit Methanol/Wasser (3:1), dann Methanol und zuletzt mit Äther. Man trocknet 3 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{1o}. Ausbeute: 2,5 g (71 %).

187,9; 3o8,8 mg Sbst.: 125,3; 197,3 mg $BaSO_4$ (für S)
152,1; 97,9 " " .: 17,3o; 11,1o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
238,4; 3o7,5 " " .: 157,2; 2o3,3 mg $BaSO_4$ (für Ba)
253,2 " " .: 24,6 mg Gewichtsverlust

Das Kristallwasser wurde in der Trockenpistole (8o°/o,1 Torr/2o h/P_4O_{1o}) entfernt.

$[O_2S(N\text{-}CO\text{-}NH_2)_2]Ba, 2H_2O$ (353,5)	Ber.:	S 9,1	N 15,9		Ba 38,9
	Gef.:	9,o; 8,8	15,9; 15,9		38,8
		H_2O 1o,2/ 9,7			38,9

Die farblosen Kristalle sind in heißem Wasser löslich, noch besser in kalten verd. Säuren wie Essigsäure oder ClH. VomvKristallwasser-freien Salz wurde der N-Gehalt bestimmt:

166,1; 56,1 mg Sbst.: 2o,85; 6,85 ml o,1 n SO_4H_2

$[O_2S(N\text{-}CO\text{-}NH_2)_2]Ba$ (317,5)	Ber.:	N 17,6
	Gef.:	17,6; 17,1

Saure Hydrolyse von Sulfuryl-Diharnstoff

In der Kälte scheint eine Lösung von $O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ in Wasser wie in 2 n ClH beständig zu sein. Jedenfalls ist in solchen Lösungen nach 24 h bei 2o° noch kein Sulfat nachweisbar.

Dagegen zerfällt Sulfuryl-Diharnstoff in Wasser wie in 2 n ClH bei Siedehitze sehr schnell in SO_4H_2 und Harnstoff:

$$O_2S(HN-CO-NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow SO_4H_2 + 2\ OC(NH_2)_2$$

1,o g (5,5 mMol) $O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ werden in 2o ml Wasser 15 min zum Sieden im Becherglas erhitzt. Nach Abkühlen wird tropfenweise mit 5 ml konz. NO_3H versetzt. Dann wird mit wenig Eiswasser und anschließend mit Methanol gewaschen. Nach 2o h Trocknen im Vakuumexsiccator über KOH erhält man o,5 g (38 %) Harnstoffnitrat.

98,9; 172,7 mg Sbst.: 8,o5; 14,o5 ml o,1 n NaOH

$H_2N-CO-NH_2,HNO_3$ (123) Ber.: NO_3H 51,2
Gef.: 51,3; 51,2

Den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse von Sulfuryl-Diharnstoff kann man einfach an der Menge der entstandenen SO_4H_2 verfolgen. Hierzu verfährt man im wesentlichen wie bei der Hydrolyse von Carbonyl-Disulfamid (s. S. 48). Da jedoch die Hydrolyse von $O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ gleich in den ersten Minuten hohe SO_4^{2-}-Werte liefert, wurde keine Anheizzeit berücksichtigt.

Tabelle V und VI

$O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ - Hydrolyse in heißem H_2O

Einwaage $O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	(mg $BaSO_4$ gef./ber.)·1oo (= % $BaSO_4$)
174,4 (o,96)	5	41,3 (o,18)	18
184,8 (1,o1)	1o	167,4 (o,72)	71
176,1 (o,97)	15	166,6 (o,71)	74
192,6 (1,o6)	3o	189,1 (o,81)	77
195,7 (1,o7)	45	184,7 (o,76)	74
187,9 (1,o3)	9o	19o,7 (o,84)	79

$O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ - Hydrolyse in heißer 2 n ClH

179,4 (o,98)	5	165,3 (o,71)	72
181,o (o,99)	1o	187,5 (o,8o)	81
174,5 (o,96)	3o	194,4 (o,83)	87
186,2 (1,o2)	9o	229,2 (o,94)	96

Sulfuryl-Diharnstoff ist in Wasser nach 1o min bereits zu 7o % zerfallen. Danach verläuft die Hydrolyse relativ langsam, so daß nach insgesamt 9o min erst 8o % des anfangs vorhandenen $O_2S(HN-CO-NH_2)_2$ zerstört sind.

Alkalischer Ringschluß von Sulfuryl-Diharnstoff

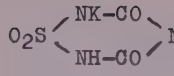
Cyclisches Mono-K-Sulfuryl-Biuret, $O_2S\begin{matrix}\diagup NK\text{-}CO\diagdown\\ \diagdown NH\text{-}CO\diagup\end{matrix}NH$:

1,8 g (1o mMol) $O_2S(HN\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ werden im Zweihalskolben mit 4o ml 5oproz. KOH gelöst. Durch den einen Kolbenansatz wird N_2 in die Flüssigkeit gedrückt, der andere trägt einen Rückflußkühler. Erhitzt man zum Sieden, so tritt nach ~3 min kräftige NH_3-Entwicklung ein. Nach 2 h läßt man abkühlen und versetzt mit 2oo ml Methanol, wobei farblose Kristalle ausfallen, hauptsächlich bestehend aus Di-K-Sulfuryl-Biuret. Man läßt absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und saugt dann scharf ab. Zuerst wird mit Methanol, dann Äther gewaschen. Das ätherfeuchte Präparat trocknet man ~3o min im Vakuumexsiccator über P_4O_{1o}. Ausbeute: 1,7-1,9 g.

Das Rohprodukt wird in 1o ml kaltem Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit 4 ml konz. ClH. Man kühlt auf 0°, wobei sich farblose Nadeln bilden, die mit wenig Eiswasser, dann Methanol, zuletzt mit Äther gewaschen und 3 h an der Luft getrocknet werden. Ausbeute: 1,3 g (65 %) Mono-K-Sulfuryl-Biuret.

Zur Analyse werden 2,o g aus 2o ml siedendem Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 1,6 g (8o %) grobe Kristalle.

319,8; 184,2 mg Sbst.: 364,9; 21o,o mg $BaSO_4$
134,7; 1o6,3 " " .: 19,85; 15,7o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
13o,o; 131,4 " " .: 231,8; 233,5 mg $K[B(C_6H_5)_4]$
176,5; 187,6 " " .: 8,3o; 8,9o ml o,1 n NaCH (für H^+)



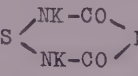
Ber.: S 15,8 N 2o,7 K 19,2

(2o3) Gef.: 15,6; 15,7 2o,6; 2o,6 19,4; 19,4

H^+ o,49/ o,47; o,48

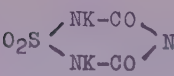
Das K-Salz löst sich leicht in Alkalien, nicht dagegen in verd. oder konz. Säuren. Eine bei 2o° gesättigte wäßrige Lösung enthält 1,58 g K-Salz/1oo ml Lösung. Vom ClO_4K lösen sich bei 2o° vergleichsweise 1,67 g/1oo g Wasser. Die wäßrige Lösung des K-Sulfuryl-Biurets reagiert stark sauer.

Die besten Ausbeuten an Mono-K-Salz erzielt man mit 5oproz. KOH. Mit 2oproz. KOH entsteht kein Sulfuryl-Biuret.

Di-K-Sulfuryl-Biuret,  :

2,o g (1o mMol) Mono-K-Salz werden in 1o ml Wasser suspendiert. Dann löst man durch Zugabe von o,8 g (14 mMol) KOH in 1o ml Wasser. Das Di-K-Salz wird aus dieser Lösung mit 15o ml Methanol ausgefällt, mit Methanol, dann Äther gewaschen und 12 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{1o} getrocknet. Ausbeute: 2,2 g (91 %).

147,8; 184,8 mg Sbst.: 18,2o; 22,75 ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
73,7; 9o,8 " " .: 215,8; 267,6 mg K $B(C_6H_5)_4$
5,o57 " " .: 1,82o mg CO_2; o,248 mg H_2O



Ber.: N 17,4 K 32,4 C 9,9 H o,42

(241) Gef.: 17,2; 17,2 32,o; 32,2 9,8 o,54

Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, die Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral.

Di-Ag-Sulfuryl-Biuret, $O_2S\langle^{NAg-CO}_{NAg-CO}\rangle NH$:

Die Suspension von 4,o g (2o mMol) Mono-K-Salz in 5o ml Wasser wird mit 1,4 g (25 mMol) KOH versetzt, so daß die entstandene Lösung deutlich alkalisch reagiert. Zu der auf 7o° erhitzten Lösung fügt man 9,o g (53 mMol) $AgNO_3$, gelöst in 1oo ml Wasser von 7o°. Nach 1 h Stehen hat sich aus dem farblosen, voluminösen Niederschlag ein schweres Kristallpulver gebildet. Man wäscht gut mit kaltem Wasser, Aceton und Äther. Getrocknet wird 1 h an der Luft zwischen Filterpapier. Ausbeute: 7,5 g (quantitativ).

285,1; 347,5 mg Sbst.: 15,oo; 18,2o ml o,1 n NH_4SCN
297,9; 254,3 " " .: 22,9o; 19,6o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)

$O_2S\langle^{NAg-CO}_{NAg-CO}\rangle NH$ Ber.: Ag 57,o N 11,1

(379) Gef.: 56,8; 56,5 1o,8; 1o,8

Das Ag-Salz ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, in kalter 2 n NO_3H ist es schwerlöslich. Gut löst es sich in 2 n NH_3/H_2O.

Es ist zu beachten, daß bei der Darstellung des Ag-Salzes kein NH_4^+ vorhanden sein darf. Ist NH_4^+ zugegen, so erhält man stets ein NH_4-haltiges Präparat mit 3-4 % zu tiefen Ag-Werten und bis zu o,5 % zu hohen N-Werten.

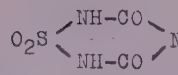
Freies Sulfuryl-Biuret, $O_2S\langle^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle NH$:

19,o g (5o,2 mMol) Ag-Salz werden mit 5o ml absol. Methanol, das 3,6 g ClH enthält, ~3o min geschüttelt.

Dann saugt man vom AgCl ab, wäscht es gut mit Methanol und dampft die vereinigten methanolischen Filtrate im Wasserstrahlvakuum bei 3o° zur Trockenenein.

Der farblose feste Rückstand wird mit 45 ml absol. Äther aufgenommen. Die filtrierte ätherische Lösung wird unter Rühren mit 15o ml trockenem Gasolin versetzt, wobei Sulfuryl-Biuret kristallin anfällt. Man wäscht mit trockenem Gasolin und trocknet im Vakuumexsiccator 24 h über Kieselgel. Ausbeute: 7,2 g (9o %). Smp. 178-18o° unter Zersetzung. Die Säure ist nicht hygroskopisch.

163,9; 246,o mg Sbst.: 227,5; 346,o mg $BaSO_4$
113,7; 83,9 " " .: 21,4o; 15,2o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
4,662 " " .: 2,57o;mg CO_2; o,875 mg H_2O
131,9; 234,2 " " .: 15,8o; 28,o5 ml o,1 n NaOH (für H^+)

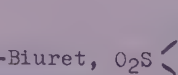


Ber.: S 19,4 N 25,4 C 14,5 H 1,83

(165) Gef.: 19,1; 19,3 25,2; 25,4 15,o 2,1

H^+ 1,22/ 1,21; 1,21

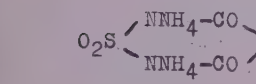
Die Säure ist in kaltem Wasser sowie in Äther, Alkoholen, Estern, Aceton und Tetrahydrofuran sehr leicht löslich. Unlöslich ist sie in Gasolin, Benzol und Chloroform. Mit einer wäßrigen KCl-Lösung entsteht das schwerlösliche Mono-K-Salz.

Di-NH_4-Sulfuryl-Biuret,  :

1,65 g (1o mMol) Sulfuryl-Biuret löst man in 2o ml 2 n NH_3/H_2O und fügt 2oo ml Methanol hinzu. Nach wenigen Minuten entstehen farblose Blättchen. Man kühlt auf ~1o°, saugt ab und wäscht mit Methanol, dann Äther. Das Salz

wird 1 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 1,5 g (75 %). Smp. 223-224° unter Zersetzung.

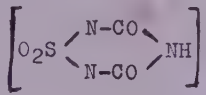
174,1; 193,3 mg Sbst.: 195,2; 227,0 mg $BaSO_4$
90,7; 70,4 " " .: 22,70; 17,60 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N)
120,4; 195,3 " " .: 12,00; 19,25 ml 0,1 n NaOH (für NH_4^+)
3,829 " " .: 1,758 mg CO_2; 1,535 mg H_2O



Ber.: S 16,1 N 35,2 NH_4^+ 18,1

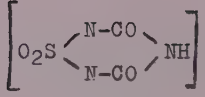
(199) Gef.: 15,4; 16,1 35,0; 35,0 18,0; 17,8
C 12,1/ 12,5 H 4,6/ 4,5

Das Salz löst sich in Wasser mit schwach saurer Reaktion, die Lösung färbt blaues Lackmuspapier rot.

Ba-Sulfuryl-Biuret, 

1,65 g (10 mMol) Sulfuryl-Biuret werden in 10 ml Wasser gelöst; dann neutralisiert man mit einer Lösung von 3,2 g (10 mMol) $Ba(OH)_2$, $8H_2O$ in 90 ml siedendem Wasser und filtriert. Beim langsamen Abkühlen entstehen farblose Kristalle, die mit wenig Eiswasser, dann Methanol und schließlich mit Äther gewaschen werden. Man trocknet 1 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{10}. Ausbeute: 3,0 g (80 %).

202,3; 244,8 mg Sbst.: 16,30; 19,10 ml 0,1 n SO_4H_2
442,1; 356,9 " " .: 276,9; 222,2 mg $BaSO_4$ (für Ba)
662,8 " " .: 125,6 mg Gewichtsverlust

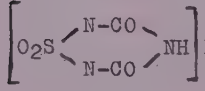


Ber.: N 11,3 Ba 36,9 H_2O 19,3

(372) Gef.: 11,3; 1o,9 36,8; 36,6 19,o

Das Kristallwasser wurde in der Trockenpistole entfernt (11o°/o,1 Torr/24 h/P_4O_{1o}). Die wasserfreie Verbindung ergab:

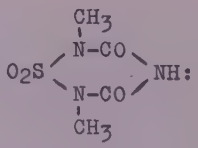
127,o; 219,o mg Sbst.: 12,45; 21,55 ml o,1 n SO_4H_2 (für N)



Ber.: N 14,o

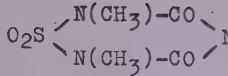
(3oo) Gef.: 13,7; 13,8

Das Ba-Salz ist in kaltem Wasser und in 2 n Essigsäure schwerlöslich. In 2 n ClH löst es sich glatt auf.

Dimethyl-Sulfuryl-Biuret, 

7,5 g (5o mMol) des Silbersalzes werden in 2oo ml absol. Äther mit 2,5 ml JCH_3 auf dem Wasserbad 15 h erhitzt. Die ätherische Lösung wird vom entstandenen AgJ und nicht umgesetzten Ag-Salz (7,8 g) abgesaugt und der Äther bei 3o° an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Der farblose kristalline Rückstand wird aus 2o ml heißem Wasser umkristallisiert. Nach Trocknen über P_4O_{1o} bei 2o Torr und 2o° erhält man ~2o mg Substanz. Smp. 198-199°.

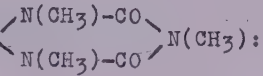
3,978 mg Sbst.: 3,722 mg CO_2; 1,338 mg H_2O
2,143 " " .: o,4o7 ml N_2 (742 Torr, 24,5°)



Ber.: C 24,9 H 3,6 N 21,7

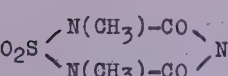
(193) Gef.: 25,5 3,8 21,3

Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

Trimethyl-Sulfuryl-Biuret,  :

2,o g (12 mMol) sulfuryl-Biuret werden in 5o ml absol. Äther gelöst. Dazu tropft man unter Rühren 2oo ml einer 1proz. ätherischen Diazomethan-Lösung (47 mMol). Nach 15 min verdunstet man den Äther im Wasserstrahlvakuum und erhält 2,o g farbloser Kristalle. Man kristallisiert aus 8o ml siedendem Wasser um und trocknet 12 h im Vakuumexsiccator über P_4O_{10}. Ausbeute: 1,5 g (6o %). Smp. 75-77°.

135,4; 264,3 mg Sbst.: 153,o; 299,o mg $BaSO_4$
2,o54 " " .: o,384 ml N_2 (735 Torr, 22°)
5,543 " " .: 5,9o6 mg CO_2; 2,o11 mg H_2O



Ber.: S 15,5 N 2o,3 C 29,o H 4,4

(2o7) Gef.: 15,5; 15,5 2o,9 29,1 4,1

Die Verbindung löst sich leicht in organischen Solventien wie Aceton, Äther und Alkoholen. Sie ist schwerlöslich in kaltem Wasser.

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach RAST in Campher ergab: 1o,6; 8,8 mg Sbst.; 122,2; 1o4,4 mg Campher: ΔT = 15,2; 17,o°. Mol.-Gew. Ber.: 2o7; gef.: 228; 198.

Luteo-Sulfuryl-Biuret-Chlorid, $\left[Co(NH_3)_6\right]\left[O_2S\begin{smallmatrix}N\text{-}CO\\N\text{-}CO\end{smallmatrix}NH\right]Cl, H_2O$:

2,o g (1o mMol) Mono-K-Sulfuryl-Biuret werden in 2o ml siedendem Wasser unter Zusatz von 1o ml 2 n NH_3 gelöst. Dazu fügt man aufeinmal eine siedende Lösung von 3,5 g (13 mMol) Luteochlorid in 2o ml Wasser. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich aus der Lösung prächtige mm-große orangefarbene Kristalle ab. Ausbeute: 3,5 g (9o %).

1o,o88 mg Sbst.: 6,3oo mg $BaSO_4$
1o4,7; 65,7 " " .: 24,8o; 15,6o ml o,1 n SO_4H_2 (für N)
174,9; 149,7 " " .: 154,6; 132,6 mg Co-Anthranilat
4,185 " " .: 1,oo5 mg CO_2; 2,14o mg H_2O
148,8; 163,5 " " .: 3,9o; 4,3o ml o,1 n $AgNO_3$ (für Cl)
1o97,5 " " .: 29,3 mg Gewichtsverlust

$\left[Co(NH_3)_6\right]\left[O_2S\begin{smallmatrix}N\text{-}CO\\N\text{-}CO\end{smallmatrix}NH\right]Cl, H_2O$ (378)

Ber.: S 8,5 N 33,4 Co 15,6 C 6,4 H 5,6 Cl 9,4
Gef.: 8,6 33,2; 33,3 15,7; 15,7 6,5 5,7 9,3; 9,3
H_2O 4,8/ 2,7

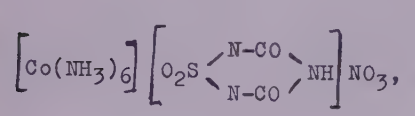
Nach Erhitzen in der Trockenpistole (11o°/o,1 Torr/ 12o h/P_4O_{1o}) verlor die Verbindung nur etwa die Hälfte des Kristallwassers. Das Luteo-Salz ist in kalter 2 n Essigsäure gut löslich.

Luteo-Sulfuryl-Biuret-Nitrat, $\left[Co(NH_3)_6\right]\left[O_2S\begin{smallmatrix}N\text{-}CO\\N\text{-}CO\end{smallmatrix}NH\right]NO_3, H_2O$:

2,o g (1o mMol) Mono-K-Salz werden unter Zusatz von 25 ml 2 n NH_3 in 3o ml siedendem Wasser gelöst. Dazu gibt man

eine Lösung von 3,5 g (13 mMol) Luteonitrat in 4o ml heißem Wasser. Beim langsamen Abkühlen kristallisieren große orangefarbene Blättchen aus. Sie werden mit wenig kaltem Wasser, dann Methanol, zuletzt mit Äther gewaschen und einige Stunden zwischen Filterpapier getrocknet. Ausbeute: 2,9 g (75 %).

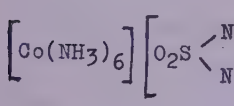
2,571 mg Sbst.: o,825 ml N_2 (734 Torr, 23°)
324,3; 268,1 " " .: 184,1; 157,2 mg $BaSO_4$
212,1; 286,1 " " .: 148,8; 242,o mg Co-Anthranilat
4,38o " " .: 1,17o mg CO_2; 2,125 mg H_2O
6oo,8 " " .: 28,o mg Gewichtsverlust



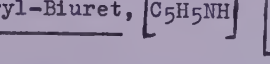
(4o4)

Ber.: N 34,6 S 7,9 Co 14,6 C 5,9 H 5,2 H_2O 4,4
Gef.: 35,7 7,8; 8,o 14,3; 14,5 6,2 5,4 4,6

Das Kristallwasser wurde in der Trockenpistole (12o°/o,1 Torr/72 h/P_4O_{1o}) abgegeben. Hierbei trat deutliche Farbaufhellung am Luteosalz ein. Vom wasserfreien Salz wurde Co bestimmt:
117,7; 176,o mg Sbst.: 99,7; 147,5 mg Co-Anthranilat



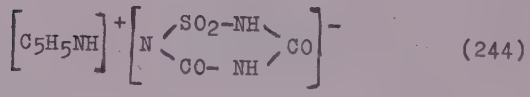
(386) Ber.: Co 15,2
Gef.: 15,1; 14,9

Pyridinium-Sulfuryl-Biuret,  :

2,o g (25,3 mMol) Pyridin werden in 5o ml absol. Äther gelöst; dazu fügt man unter Rühren 1,65 g (1o mMol)

Sulfuryl-Biuret in 3o ml Äther. Das Salz fällt sofort feinkristallin aus. Nach 1 h Rühren wird scharf abgesaugt, mit absol. Äther gut gewaschen, dann 8 h im Vakkumexsiccator über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 2,1 g (82 %). Bei 178° beginnende Zersetzung.

291,8; 161,5 mg Sbst.: 277,9; 246,7 mg $BaSO_4$
2,554 " " .: o,479 ml N_2 (735 Torr, 22°)
4,275 " " .: 5,361 mg CO_2; 1,286 mg H_2O



(244)

Ber.: S 13,1 N 22,9 C 34,4 H 3,3
Gef.: 13,1; 12,9 23,7 34,2 3,4

Das Salz ist in Wasser mit stark saurer Reaktion sehr leichtlöslich.

Saure Hydrolyse von Sulfuryl-Biuret

Sulfuryl-Biuret ist in kalter 2 n ClH sehr beständig; selbst nach mehreren Tagen ist in der Lösung kein SO_4^{2-} mit Ba^{2+} nachweisbar. Wenn man 5 h auf dem Wasserbad mit halbkonz. ClH unter Zugabe von NO_2Na abraucht, erhält man nur unvollständig Sulfat. Zur S-Bestimmung mußten daher die Verbindungen mit halbkonz. ClH 4 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt werden, wobei des öfteren NO_2Na zugefügt wurde.

Die Hydrolyse von Sulfuryl-Biuret wurde bei 1oo° mit ~m/2o Lösungen untersucht. In wäßriger Lösung verläuft der Zerfall sehr langsam, relativ rasch in heißer 2 n ClH, wo nach 3 h bereits 9o % des Schwefels als SO_4^{2-} vorliegen.

Tabelle VII

Sulfuryl-Biuret - Hydrolyse in heißem Wasser

Sulfuryl-Biuret mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	(mg $BaSO_4$ gef./ber.)•1oo (= % $BaSO_4$)
154,9 (o,94)	6o	5,1 (o,o2)	2
174,2 (1,o5)	12o	15,1 (o,o6)	6
169,7 (1,o3)	18o	3o,3 (o,13)	13
153,o (o,93)	24o	39,o (o,17)	18

Wenn man die prozentualen $BaSO_4$-Werte in einem Diagramm gegen die Zeit aufträgt, so erhält man folgende Kurve:

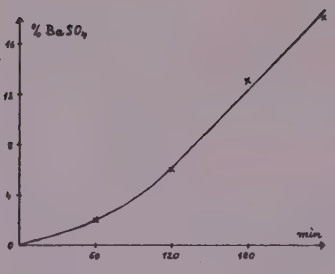
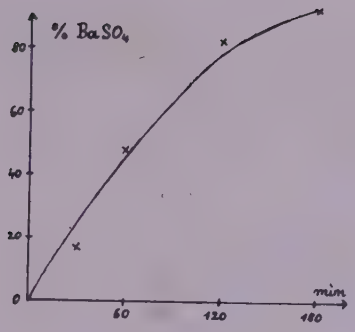


Tabelle VIII

Sulfuryl-Biuret - Hydrolyse in heißer 2 n ClH

Sulfuryl-Biuret mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	(mg $BaSO_4$ gef./ber.)•1oo (= % $BaSO_4$)
147,o (o,89)	3o	34,9 (o,15)	17
169,2 (1,o2)	6o	113,3 (o,48)	47
159,1 (o,96)	12o	179,8 (o,77)	82
152,3 (o,92)	18o	197,7 (o,85)	92

Trägt man die erhaltenen Zahlen in einem Diagramm auf, so ergibt sich folgende Kurve (S. 71):



Wie man erkennt, zerfällt Sulfuryl-Biuret in den ersten 2 h sehr rasch. Danach wird die Kurve wesentlich flacher und nähert sich einem Grenzwert, dem theoretischen $BaSO_4$-Wert.

Weiterhin kann man aus dem Diagramm entnehmen, daß bei dieser Zerfallsgeschwindigkeit wohl kaum Sulfamid als Hydrolysenprodukt auftreten kann, da dieses wesentlich langsamer Hydrolyse in $(NH_4)_2SO_4$ erfährt.

Literaturverzeichnis

1) R. APPEL u. H. GERBER, Ber. dtsch. chem. Ges. 91, 1200 (1958)
2) W. TRAUBE u. E. REUPKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1656 (1923)
3) E. C. FRANKLIN u. O. F. STAFFORD, Amer. chem. J. 28, II, 83 (1902)
4) A. HANTZSCH u. A. HOLL, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3430 (1901)
5) F. EPHRAIM u. M. GUREWITSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 138 (1910)
6) G. PLOTT, Dissertation Erlangen 1962
7) J. HARMON, U. S. patent 2, 145, 392; C. A. 33, 3399 (1939)
8) P. W. GARBO, U. S. patent 2, 524, 049; C. A. 45, 2019 (1951)
9) E. A. WERNER, J. chem. Soc. (London) 103, 1010 (1913)
10) W. JOSEPH, Dissertation Erlangen 1956
11) EPHRAIM u. MICHEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3833 (1909)
12) W. TRAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 607 (1893)
13) G. HEINZE u. A. MEUWSEN, Z. anorg. allg. Chem. 275, 52 (1954)
14) A. M. PAQUIN, Kunststoffe 37, 165 (1947)
15) R. APPEL u. W. SENKPIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 91, 1158 (1958)
16) R. GRAF, Ber. dtsch. chem. Ges. 89, 1071 (1956)
17) P. BAUMGARTEN u. J. MARKGRAF, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 307 (1913)
18) J. S. BLAIR, J. Am. chem. Soc. 48, 96 (1926)
19) A. V. KIRSANOW, J. allg. Chem. 20, 1790 (1950) (russisch)
20) E. SCHMIDT, J. prakt. Chem. (2) 5, 35 (1872)
21) A. MEUWSEN u. Th. PAPENFUHS, Z. anorg. allg. Chem. 318, 190 (1962)
22) M. BECKE-GOEHRING u. H. A. SCHLOTTER, Naturwissenschaften (9) 50, 353 (1963)
23) W. OBERSEITHER, Dissertation Erlangen 1958
24) P. PETRENKO-KRITSCHENKO, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 197 (1933)
25) G. LEIDERER, Dissertation Erlangen 1962

26) R. C. HAWORTH u. F. G. MANN, J. chem. Soc. 6o3, (1943)
27) D. ZÖLLNER, beabsichtigte Dissertation Erlangen
28) GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des Organischen Chemikers
29) Farbwerke HOECHST AG (Erf. R. GRAF) D. B. P. 94o 351
3o) G. SCHIFF, Ann. 291, 374 (1897)
31) A. SCHLITTENHEIM u. K. WIENER, Z. physiolog. Chem. 62, 1o3 (19o9)
32) F. B. DAINS, J. Am. chem. Soc. 21, 136, 191 (1899)
33) F. B. DAINS, H. W. GREIDER u. C. H. KIDWELL, J. Am. chem. Soc. 41, 1oo4 (1919)
34) A. E. A. WERNER u. J. GRAY, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 24, 111 (1946)
35) A. SCHLITTENHEIM u. K. WARNAT, Z. physiolog. Chem. 171, 174 (1927)
36) H. OERTEL, Dissertation Erlangen 1957
37) Th. PAPENFUHS, Dissertation Erlangen 1962
38) K. H. WHEELER u. E. F. DEGERING, J. Am. che. Soc. 66, 1242 (1944)
39) E. A. WERNER, Chem. Soc. London 115, 1o98 (1919)
4o) F. ARNDT u. J. AMENDE, Z. angew. Chem. 43, 444 (193o)
41) M. PAQUIN, Z. angew. Chem. 6o, 32o (1948)
42) F. L. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. 126, 257 (1923)
43) L. F. WIENINGER, Z. analyt. Chem. 112, 363 (1938)
44) JANDER-FRESENIUS, Handb. d. Analyt. Chem. III, Bd. I, 336
45) P. RAFF u. W. BROTZ, Z. analyt. Chem. 133, 241 (1951)
46) E. ZINTL u. G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. 153, 276 (1926)
47) H. FUNK u. H. DITT, Z. analyt. Chem. 93, 241 (1938)
48) Farbenfabriken BAYER AG, C. 128, 4242 (1957)
49) R. BEHREND, Ann. 222, 116 (1884)
5o) R. APPEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 95, 625 (1962)
51) R. C. WARNER, J. biol. Chem. 142, 7o6, 7o9, (1942)
52) u. 53) Farbwerke HOECHST, D. B. P. 965 4o1 (1955) u. 944 oo9 (1953), Erf. R. GRAF; C. (1958) 2246
54) A. STÜBINGER, Dissertation Erlangen 1962
55) WURZSCHMITT, ZIMMERMANN: Fortschr. d. chem. Forschung I, 485-5o7 (195o)

L e b e n s l a u f

Am 5. März 1936 wurde ich als Sohn des Schlossers Max Danner und seiner Ehefrau Ottilie, geb. Grundner, in Regensburg geboren.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule in Regensburg trat ich 1947 in das dortige Alte Gymnasium ein, an dem ich 1956 das Reifezeugnis erhielt.

Im Wintersemester 1956/57 begann ich das Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg. Im Juni 1959 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Februar 1961 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Im Juni 1961 heiratete ich. Im November 1963 wurde meine Tochter Gabriele geboren.

Meine Diplom- und Doktorarbeit führte ich am hiesigen Institut für Anorganische Chemie aus, an dem ich seit Mai 1961 als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt bin.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –